UNIVERSITÉ DE STRASBOURG -- FACULTE DES SCIENCES

N° D'ORDRE : 101
SÉRIE U.

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
(MENTION : SCIENCES)

PAR

MOÏSE LERER
LICENCIÉ ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE JASSY
DIPLÔMÉ DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DU PÉTROLE ET DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

1re THÈSE : 1re partie : Synthèse de carbures aromatiques alcoylés.
2e partie : Synthèse de carbures aliphatiques à chaînes ramifiées et à poids moléculaires élevés.

2e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

JURY : MM. H. GAULT, *Président;*
G. HUGEL, *Examinateur;*
H. WEISS, *Examinateur.*

PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE

1933

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG — FACULTÉ DES SCIENCES

N° D'ORDRE : 101
SÉRIE U.

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

(MENTION : SCIENCES)

PAR

MOÏSE LERER

LICENCIÉ ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE JASSY
DIPLÔMÉ DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DU PÉTROLE ET DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

1re THÈSE { 1re partie : Synthèse de carbures aromatiques alcoylés.
2e partie : Synthèse de carbures aliphatiques à chaînes ramifiées et à poids moléculaires élevés.

2e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

JURY : MM. H. GAULT, *Président;*
G. HÜGEL, *Examinateur;*
H. WEISS, *Examinateur.*

PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE

1933

Thèses. — J. 6-33.

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG.

MM.

Doyen..... E. ROTHÉ, professeur de physique du globe.

Doyens honoraires. E. BATAILLON, P.-TH. MULLER.

Professeurs honor^res ESCLANGON, FRÉCHET, G. FRIEDEL, GIGNOUX, H. VILLAT.

Professeurs.....	G. VALIRON.....	Analyse supérieure.
	P. WEISS.....	Physique générale.
	H. OLLIVIER.....	Physique générale.
	H. GAULT.....	Chimie organique.
	N.....	Chimie minérale.
	N.....	Zoologie et anatomie comparée.
	C. HOUARD.....	Botanique.
	E. TERROINE.....	Physiologie générale.
	J. DE LAPPARENT..	Minéralogie et pétrographie.
	N.....	Biologie générale.
	R. THIRY.....	Mécanique rationnelle.
	G. CERF.....	Calcul différentiel et intégral.
	G. DUBOIS.....	Géologie et paléontologie.
	G. RIBAUD.....	Physique expérimentale.
	P. FLAMANT.....	Mathématiques générales.
	E. CORNEC.....	Chimie générale.
	A. DANJON.....	Astronomie.
	P. DE BEAUCHAMP..	Biologie générale.
	L. BOUNOURE.....	Zoologie.
	G. FOEX.....	Physique générale.
	H. CHERMEZON....	Botanique.
	G. REMPP.....	Physique du globe.
	R. ROMANN.....	Chimie physiq. et électrochimie.
	J. LACOSTE.....	Physique du globe.
	H. MILLOUX.....	Mathématiques.
Chargés de cours et maîtres de conférences....	CH. STAEHLING....	Chimie appliquée.
	G. HUGEL.....	Chimie du pétrole.
	H. WEISS.....	Physico-chimie du pétrole.
	P. SOLEILLET.....	Physique mathématique.
	R. BONNET.....	Physique et chimie biologiques.
	J. JUNG.....	Géologie du pétrole.
	A. ROUSSEL.....	Mathématiques générales.
	A. CHRÉTIEN.....	Chimie appliquée.
	J. MARESQUELLE..	Botanique.
	H. CARTAN.....	Mathématiques.
	N.....	Minéralogie.

Secrétaire..... G. CUVIER.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

À MA CHÈRE MÈRE

TÉMOIGNAGE D'AFFECTION
ET DE RECONNAISSANCE

A MON MAÎTRE

MONSIEUR GEORGES HUGEL

PROFESSEUR À L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DU PÉTROLE
ET DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

HOMMAGE

DE RESPECTUEUSE GRATITUDE

Le présent travail a été exécuté au laboratoire de recherches de l'École nationale supérieure du Pétrole et des Combustibles liquides sous la direction de M. le professeur G. Hugel.

J'exprime à cette occasion à M. G. Hugel ma profonde reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je me fais en même temps un devoir de remercier très sincèrement M. le Directeur H. Weiss pour l'incessante bienveillance qu'il m'a témoignée durant les années passées à l'École.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552728_0027

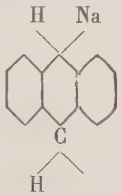
PREMIÈRE PARTIE

SYNTHÈSE DE CARBURES AROMATIQUES ALCOYLÉS

PARTIE THÉORIQUE.

Il y a déjà presque soixante ans que Berthelot a découvert les composés d'addition du potassium au naphtalène en essayant de purifier des carbures par traitement aux métaux alcalins. Depuis, les combinaisons d'addition des métaux alcalins à certains composés organiques et en particulier à des hydrocarbures non saturés et cycliques a fait l'objet de nombreux travaux dont les plus importants sont incontestablement ceux de Schlenk et de ses collaborateurs.

L'anthracène donne d'après Schlenk (1) une combinaison sodée très facilement. Quand on traite l'anthracène en milieu éthéré avec du sodium pulvérisé, à température ordinaire, on constate l'apparition d'une coloration bleue pour laquelle Schlenk admet la constitution d'un dérivé monosodé de l'anthracène avec un carbone trivalent tel que le montre la formule ci-dessous :

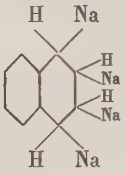


Cette coloration bleue est très fugace et cède rapidement la place à une coloration violette qui correspondrait au dérivé disodé de l'anthracène :

L'addition de deux atomes de sodium dans la position 9.10 de l'anthracène paraît être très probable parce qu'on obtient, par action de l'eau sur ce composé, du dihydroanthracène 9.10.

(1) W. Schlenk, J. Appenrodl, A. Michael et A. Thall, *Ber. der Chem. Ges.*, 1914, t. xlvii, p. 480.

Le naphtalène additionne aussi du sodium. Cette addition se fait cependant plus difficilement parce qu'il faut travailler avec du sodium dissous dans l'ammoniac liquide. L'adjonction de naphtalène dans ce milieu donne alors naissance à un composé rouge brique insoluble pour lequel Wooster et Smith (1) pensent avoir prouvé la composition d'un dérivé tétrasodé :



Comme l'anthracène et le naphtalène se comportent le phénanthrène, le stilbène, enfin un grand nombre de carbures aromatiques polycycliques à l'exclusion peut-être des carbures aromatiques les plus simples comme le benzène et le toluène.

Ces composés organométalliques sont extrêmement réactifs. Ils sont d'abord très sensibles à l'oxygène de l'air. C'est peut-être précisément cette propriété qui paraît avoir été la cause pour quoi on ne s'est pas occupé d'eux, et qu'on n'en ait pas fait un plus large usage dans la synthèse organique.

Schlenk (2) qui les a étudiés de plus près a obtenu par action du gaz carbonique des acides carboniques.

Les dérivés disodés de l'anthracène mènent à l'acide dihydroanthracène dicarbonique de la formule :

Cette mise à l'écart de ces composés sodés est d'autant plus étonnante que dans de très nombreuses réactions dans lesquelles on utilise par exemple du sodium on a été amené à admettre l'existence intermédiaire de composés d'addition analogues.

---

(1) Wooster et F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, t. LIII, p. 179.

(2) W. Schlenk, *Ber. der Chem. Ges.*, 1914, t. XLVII, p. 480.

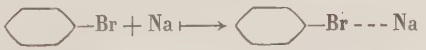
D'après Wilstaetter (1) la réduction des composés organiques par l'amalgame de sodium et l'eau est précédée d'une addition de sodium aux endroits d'affinité résiduaire.

Si la réduction des substances à double liaison conjuguée donne des composés hydrogénés dans la position 1.4., c'est parce que le sodium s'est additionné à ces deux endroits-là et que l'action de l'eau sur ce composé sodé a remplacé le sodium par l'hydrogène.

Les carbures aromatiques susmentionnés et susceptibles d'additionner du sodium peuvent être également réduits avec du sodammonium en milieu d'ammoniac liquide d'après Lebeau (2). Des carbures qui n'additionnent pas de sodium ne peuvent pas être hydrogénés dans ces conditions. La réduction des carbures aromatiques en milieu de sodammonium est donc, également dans ce cas-là, précédé d'une addition de sodium.

D'après Hugel (3), l'hydrogénation catalytique des carbures aromatiques avec le sodium, respectivement l'hydrure de sodium, comme catalyseur est soumise aux mêmes lois.

Dans cet ordre d'idées sont également à signaler les travaux de A. Morton et J. Stevens (4) qui ont obtenu le triphenylcarbinol par condensation de chlorobenzène avec du benzoate d'éthyle, du carbonate de diéthyle ou d'éther oxalique en présence de sodium. Cette réaction peut être étendue à la synthèse des carbinols tertiaires en général en partant de cétones ou d'aldéhydes et d'halogénures d'alcoyles. Morton et Stevens admettent dans cette réaction l'addition du sodium à l'halogénure d'alcoyle ou d'aryle suivant le schéma ci-dessous :



Il y a donc un ensemble de faits qui parle puissamment en faveur de la réactivité des composés organométalliques du sodium et c'est de cette réactivité exceptionnelle que nous avons essayé de tirer parti.

Nous avons étudié l'action d'halogénures d'alcoyles sur les composés d'addition du sodium aux carbures aromatiques.

---

(1) Willstatter, Seitz et Brun, *Ber. der Chem. Ges.*, 1928, t. LXI, p. 871.

(2) Lebeau et Picon, *C. R.*, 1914, t. CLIX, p. 70.

(3) G. Hugel et Gidaly, *Bull. Soc. Chim.*, t. LI, p. 639.

(4) A. Morton et Stevens, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, t. LIII, p. 204.

D'après la réaction de Wurtz, le sodium métallique lui-même réagit déjà sur les chlorures d'alcoyles.

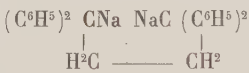
Les composés d'addition hydrocarbonés du sodium présentent à l'action des halogénures d'alcoyles, du sodium faiblement lié et dans une dispersion extrême comparativement au sodium métallique.

Ils doivent donc réagir avec beaucoup de facilité. Il est vrai que cette étude a déjà été entreprise et à notre étonnement avec un succès entièrement négatif dans les cas qui nous ont intéressé spécialement.

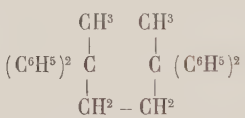
Ainsi d'après Schlenk (1), le stilbène disodé régénère du stilbène par action de l'iodure de méthyle ou du bromobenzène avec formation d'une part d'éthane et d'autre part de diphényle.

L'anthracène disodé se comporterait de même.

L'action des halogénures d'alcoyle conduit à des dérivés alcoylés seulement dans le cas où le sodium est fixé en position 1.4. comme par exemple :



qui mène au



On verra sans peine qu'il y a là une contradiction entre le cas du stilbène et celui de l'anthracène.

Si le stilbène fixe aussi le sodium sur deux carbones voisins il n'en est pas de même pour l'anthracène où le sodium se trouve précisément en position 1.4.

Les dérivés substitués organométalliques du sodium, comme par exemple le phénylsodium, réagissent naturellement normalement avec les halogénures d'alcoyles. Voir par exemple les travaux d'Acree (2).

Il y a évidemment une différence très nette entre les dérivés organométalliques substitués de sodium et les composés d'addition que donne le sodium avec les substances organiques non saturées.

---

(1) Schlenk, *Ber. der Chem. Ges.*, 1914, t. xlvii, p. 476.

(2) Acree, *J. Am. Chem. Soc.*, 1903, t. xxix, p. 588.

Ces derniers s'obtiennent très facilement contrairement à ceux-là et la facilité avec laquelle ils se forment est déjà une indication de la labileté du sodium.

Les résultats de Schlenk n'étaient donc pas invraisemblables *a priori*. Malgré cette remarque nous avons entrepris ces recherches et elles ont d'ailleurs été pleinement couronnées de succès (1).

D'après nos essais, l'action des halogénures d'alcoyles sur le composé sodé de l'anthracène conduit dans tous les cas examinés à des carbures 9.10.dihydro 9.10.dialcoylanthracène.

Cette réaction paraît être indépendante de l'halogène puisque nous avons réussi avec des chlorures, des bromures et des iodures. Elle paraît être également indépendante de la longueur de la chaîne et de sa structure.

Nous avons essayé la réaction en présence d'éther, en milieu de toluène ou d'ammoniac liquide.

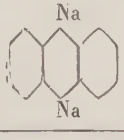
Le solvant n'a pas d'autre influence que sur la préparation du composé sodé de l'anthracène qui est très facile dans l'éther et dans l'ammoniac liquide tandis qu'elle est très lente dans le toluène et le xylène.

Le dédoublement avec le chlorure d'alcoyle est dans tous les cas instantané.

Comme produit principal de la réaction on obtient le 9.10.dihydro-9.10.dialcoylanthracène.

Il se forme à côté, toujours en faible quantité, le dérivé anthracénique vrai dialcoylé 9.10.

La séparation entre les deux composés est en général facile, les dérivés dihydroanthracéniques étant un peu plus volatils que les dérivés anthracéniques. Ils se trouvent donc dans la dernière fraction où leur présence s'est manifestée par la formation d'un dépôt cristallin. Les dérivés anthracéniques vrais alcoylés, sont en effet solides contrairement aux dérivés dihydrogénés qui sont des liquides non cristallisables. La formation de dialcoylanthracènes comme produit secondaire peut être ramenée à la présence d'une petite quantité de dérivé sodé substitué de l'anthracène.



(1) G. Hugel et M. Lerer, *C. R.*, 1932, t. cxcv, p. 246.

Nous avons essayé de provoquer sa formation en quantité plus notable en variant les conditions de la réaction, en travaillant notamment à des températures différentes pendant l'addition du sodium à l'anthracène.

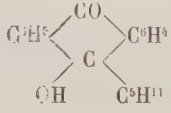
Des températures plus élevées semblent favoriser la substitution de l'anthracène par le sodium parce que, en milieu de toluène ou de xylène à l'ébullition, le rendement en dialcoylanthracène s'élève à 2 p. 100 contre 0,2 p. 100 en milieu éthéré et pratiquement 0 en présence d'ammoniac liquide. Il se pourrait qu'au lieu et place de la température ce fût le temps qui favoriserait cette formation parce que la réaction est le plus longue en milieu toluénique et xylénique et elle est le plus courte dans l'ammoniac. Certaines observations dont nous essayerons de tirer parti par la suite nous font supposer que l'anthracène substitué sodé n'est pas le résultat du déplacement direct de l'hydrogène de l'anthracène par le sodium.

Le premier essai d'alcoylation de l'anthracène a été fait avec le chlorure d'isoamyle.

Nous avons choisi le chlorure d'isoamyle parce que le seul composé dialcoylé de l'anthracène en 9.10 qui soit mentionné dans la littérature est précisément le 9.10.diisoamylanthracène.

Pour sa préparation on avait parcouru le chemin suivant :

C. Liebermann (1) avait préparé l'amyloxanthranol par action de l'iodure d'amyle sur l'anthrahydroquinone en solution potassique :



Jungermann (2) a obtenu à partir de cet amyloxanthranol le 9.10.dioxy 9.10.diamylanthracène par la réaction de Grignard avec le bromure d'isoamyle. La déshydratation du 9.10.dioxy 9.10.diamylanthracène avec de l'acide sulfurique conduit au 9.10.diisoamylène-anthracène et celui-ci réduit avec de l'acide iodhydrique concentré donne finalement le 9.10.diisoamylanthracène. Un fait intéressant à noter : l'action de l'acide iodhydrique s'arrête là et il n'a pas été possible d'obtenir des

(1) C. Liebermann, *Ber. der Chem. Ges.*, 1880, t. xiii, p. 1598.

(2) E. Jungermann, *Ber. der Chem. Ges.* 1905, t. xxxviii, p. 2868.

dérivés hydrogénés comme par exemple le diisoamyldihydroanthracène.

Le 9.10.diisoamylanthracène que nous avons obtenu comme produit secondaire dans notre réaction est identique avec le 9.10.diisoamylanthracène de Jungermann.

Le produit principal de notre réaction qui est donc un produit huileux très visqueux, se distingue du 9.10.diisoamylanthracène par deux atomes d'hydrogène en plus. Il donne, quantitativement, du 9.10.diisoamylanthracène par déshydrogénation sur du platine actif. En plus, l'oxydation directe de ce liquide permet d'isoler de l'anthraquinone en quantités stoechiométriques. Il ne peut donc y avoir aucun doute sur sa constitution.

Une réaction qualitative facile à faire permet de distinguer nettement le caractère saturé des composés dihydrogénés de l'anthracène des dérivés anthracéniques non saturés.

Ceux-là n'additionnent pas de sodium, par exemple en milieu d'éther, contrairement aux composés anthracéniques qui donnent dans ces conditions une coloration intense comme l'anthracène lui-même.

Cette réaction d'alcoylation de l'anthracène a été étendue et on a préparé ainsi les dérivés alcoylés ayant les groupes éthyle et octyle.

La réaction d'alcoylation des carbures aromatiques par l'intermédiaire de leurs composés sodés n'est pas limitée au seul exemple de l'anthracène.

Nous avons signalé précédemment que le naphtalène donne d'après Wooster et Smith un dérivé tétrasodé dans l'ammoniac liquide qui semble être particulièrement labile.

Il nous a paru intéressant de voir si le naphtalène se prête également à une alcoylation dans ces conditions et de vérifier combien de groupements alcoyles se laissent introduire. La réaction semble plus complexe que dans le cas de l'anthracène. Le produit principal de la réaction est un 1.2.3.4.tétrahydro 1.4.dialcoylnaphtalène, à l'occurence le 1.2.3.4.tétrahydro 1.4.diisobutylnaphtalène. Mais à côté de ce produit s'en trouvent d'autres qui résultent de la condensation de deux et peut-être même encore de plus de deux noyaux naphtaléniques. Nous avons pu isoler un carbure cristallisé pour lequel nous admettons la formule d'un 11'.44'.diisobutyl*aa'*dinaphtyle. Des produits à poids molécu

laire plus élevé que le précédent n'ont pas pu être amenés à la cristallisation.

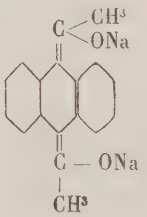
La proportion de ces différentes substances dépend d'ailleurs des conditions de travail. La formation des produits de condensation est favorisée par l'utilisation de solutions ammoniacales très concentrées et l'introduction lente de l'halogénure d'alcoyle. Le dérivé alcoylé du naphtalène s'obtient de préférence en solution diluée par introduction rapide de l'halogénure.

Dans aucun cas nous n'avons été amenés à constater des indices de la présence de dérivés tétraalcoylés du naphtalène; leur formation est d'ailleurs peu probable. le sodium additionné dans la position 2.3 du naphtalène devant réagir comme par exemple le dérivé sodé du stilbène. Il n'y a que les sodiums fixés en 1.4. qui doivent pouvoir réagir à peu près normalement.

L'activité des composés d'addition de sodium aux carbures aromatiques polycycliques permet d'entrevoir encore la possibilité d'autres réactions dont nous avons étudié quelques-unes.

Cette réactivité est le mieux illustrée par l'action violente du 9.10.dihydroanthracène disodé sur le chlorure d'acétyle, alors que le sodium métallique est sans effet.

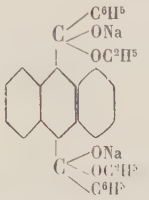
Il est très probable qu'il en résulte comme produit final le 9.10.dihydrodiacetylanthracène. Sa présence a été rendue vraisemblable par la réaction colorée que l'on obtient avec la soude caustique qui dissout le composé en jaune intense sous forme d'énolate :



Mais le 9.10.dihydrodiacétylanthracène paraît être très peu stable parce que par cristallisation de l'alcool il se décompose déjà en dihydroanthracène et acide acétique; la solution devient en effet acide.

Plus stable que le dérivé diacetylé est le dérivé dibenzoylé que nous avons préparé par action de benzoate d'éthyle sur le 9.10.

dihydroanthracène disodé. Il se forme vraisemblablement d'abord un produit d'addition suivant le schéma ci-dessous :



qui est alors hydrolisé par l'eau en donnant de la soude caustique et de l'alcool.

Ce dihydro 9.10.dibenzoylanthracène qui est un produit incolore et qui donne des solutions incolores également, devient orangé sous l'influence des alcalis caustiques, preuve qu'il peut donc exister dans la forme énolique.

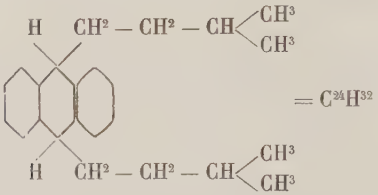
A côté du dérivé dibenzoylé, nous avons isolé une certaine quantité de dérivé monobenzoylé. La formation du dérivé monobenzoylé est comparable à l'obtention de l'acide dihydroanthracène monocarbonique de Schlenk.

Il faut déjà prolonger l'introduction du gaz carbonique dans la solution du 9.10.dihydroanthracène disodé si l'on veut préparer l'acide 9.10.dihydroanthracène dicarbonique.

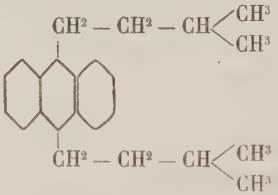
Il était à prévoir que l'action de cétones aliphatiques ne conduirait pas au but, parce que ces cétones ont des hydrogènes substituables par le sodium. Et en effet l'addition de méthyle éthyle cétone au 9.10.dihydroanthracène disodé donne le dérivé sodé de la méthyléthylcétone et du dihydroanthracène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

SYNTHÈSE DU DIHYDRODIISOAMYLANTHRACÈNE.



Comme produit accessoire de cette réaction on obtient toujours, en faible quantité, le dérivé déshydrogéné : le diisoamylanthracène.



Pour déterminer l'influence de la température sur la formation de ce dernier produit, nous avons préparé le dérivé sodé de l'anthracène de quatre manières différentes :

1° En milieu d'éther anhydre à la température ordinaire;

2° En milieu de toluène à l'ébullition;

3° En milieu de xylène à l'ébullition;

4° En milieu d'ammoniac liquide.

De ces quatre modes opératoires c'est le premier qui est le plus commode, donne les meilleurs rendements et de ce fait est le plus indiqué pour ce genre de synthèses.

1° Mode opératoire en milieu d'éther anhydre.

L'opération est exécutée dans un ballon de 3 litres. On y introduit 60 grammes de sodium qu'on pulvérise d'après la méthode indiquée par Schlenk, c'est-à-dire par une forte agitation du ballon contenant environ un litre de xylène chauffé à l'ébullition. On décante ensuite le xylène, on lave deux à trois fois avec un peu d'éther, on introduit 1 l. 5 d'éther anhydre et 200 grammes d'anthracène pur. (La quantité d'éther est insuffisante pour dissoudre la totalité de l'anthracène ce qui ne l'empêche pas d'entrer presque complètement en réaction.)

En choisissant ainsi les proportions, l'excès de sodium par rapport à la quantité théorique d'anthracène n'est que de 20 p. 100 environ (on calcule 51 gr. 7 de sodium pour 200 grammes d'anthracène).

Vers le fond du ballon on constate généralement, au moment même de l'introduction de l'anthracène, l'apparition de la coloration.

Le ballon est muni alors d'un bouchon en caoutchouc à un seul trou et on chasse l'air par de l'azote. A cet effet on introduit dans le ballon, jusqu'à la hauteur du liquide, un tube en verre dont le diamètre est inférieur à celui du trou du bouchon. L'air est ainsi chassé par un courant d'azote arrivant par le tube en verre. D'ailleurs, quand on a un excès de sodium, cette opération n'est pas absolument nécessaire. L'oxygène du ballon est vite absorbé par le dérivé sodé. Il se forme du Na^2O^2 et de l'anthracène qui réagira de nouveau avec le sodium en excès.

On bouche après cette opération le trou du bouchon en y introduisant une grosse baguette de verre. De cette manière le ballon est rendu étanche et on l'abandonne ensuite pendant quarante-huit heures sur une machine à secouer.

Au bout de ce temps on peut considérer la réaction d'addition de sodium à l'anthracène comme terminée. L'éther a pris une coloration violacée.

Pour l'introduction du chlorure d'isoamyle, nous nous sommes servis de l'appareil (fig. 1). Le ballon A n'étant pas encore en place, on introduit par *a* un courant d'azote pur qui, sortant par la partie inférieure du réfrigérant, chasse ainsi l'air de l'appareil.

On débouche le ballon A contenant le dérivé sodé et on l'adapte de suite au bouchon de caoutchouc *b*.

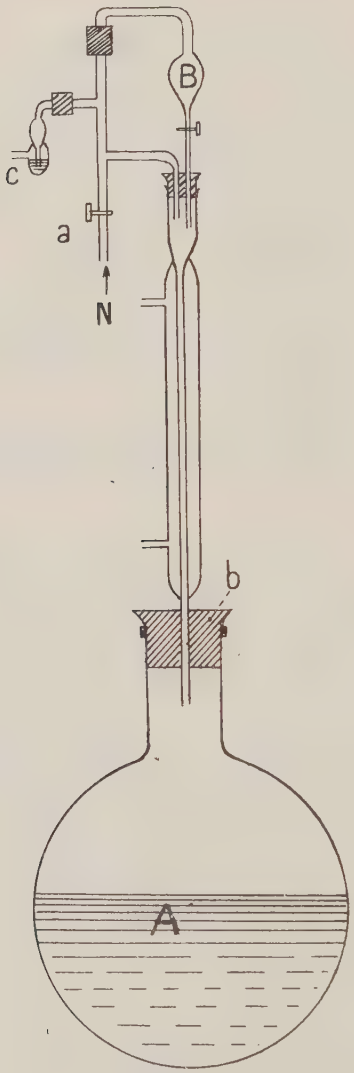


Fig. 1.

Un courant très lent d'azote continue à passer par l'appareil et sort par le compte-gouttes *c*.

De cette manière l'air ne peut pas entrer. On laisse alors couler, du tube à brome B, la quantité théorique de chlorure d'isoamyle.

L'introduction de ce dernier doit être faite prudemment, goutte par goutte. La réaction est très vive et il faut calmer l'ébullition de l'éther par refroidissement à l'eau. La coloration a entièrement disparu vers la fin de l'introduction du chlorure. On abandonne alors le tout pendant la nuit.

Le sodium en excès est décomposé avec un peu d'eau. On filtre du ClNa et on distille l'éther. Le résidu est dilué à l'éther de pétrole pour faciliter la cristallisation de l'anthracène resté inaltéré. Après un repos d'un ou deux jours on filtre de l'anthracène, distille l'éther de pétrole et fractionne le résidu dans le vide cathodique.

Pour la distillation nous nous sommes servis d'un ballon rodé surmonté d'une colonne Hempel. Le chauffage du ballon a été fait à l'aide d'un bain d'air cylindrique aménagé de telle manière que l'air chaud passe à travers un manchon en verre qui entoure la colonne Hempel. Si on n'emploie pas un dispositif de chauffage de la colonne, il est impossible de s'en servir pour la distillation dans le vide poussé. Les vapeurs se condensent dans la colonne et n'arrivent pas jusqu'à sa partie supérieure.

A la distillation passe d'abord encore un peu d'anthracène, puis à 134-138° un liquide très visqueux qui est le dihydrodiisoamylanthracène.

Après une nouvelle distillation de la fraction principale, le produit est pur.

Le rendement en produit pur est de 75 p. 100 par rapport à l'anthracène mis en œuvre.

Caractères :

Le dihydrodiisoamylanthracène est un liquide incolore, très visqueux, avec une légère fluorescence bleue. Il résiste à tout essai de cristallisation.

P. M. — Calculé : 320; trouvé : 302.

Analyse :

Substance = $0^{gr}1290$		$CO^2 = 0^{gr}4244$		$H^2O = 0^{gr}1168$
P. 100	Trouvé...	C = 89,72		H = 10,06
	Calculé...	C = 90,00		H = 10,00

Densité : $o_4^0 = 0,9868$; $d_4^{21} = 0,9713$

Indice de réfraction : $n_D^{19} = 1,5670$

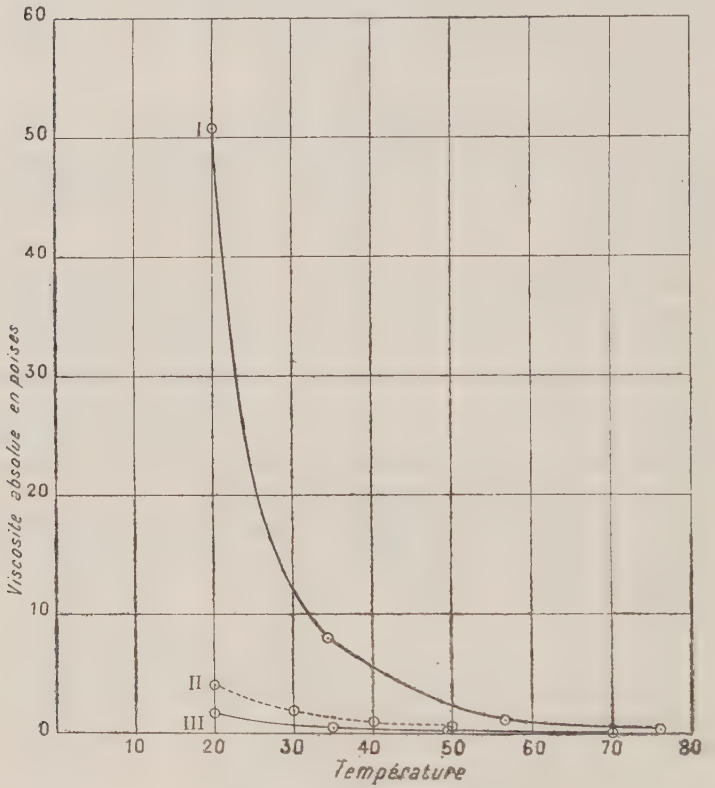


Fig. 2.

I. Courbe viscosité du 9.10.dihydro 9.10.diisoamylanthracène.
II. Courbe viscosité du 9.10.dihydro 9.10.diβoctylanthracène.
III. Courbe viscosité du 9.10.dihydro 9.10.diéthylanthracène.

Par déshydrogénation au contact du noir de platine à 280° on obtient le diisoamylanthracène.

L'oxydation du dihydrodiisoamylanthracène, exécutée dans les

conditions indiquées ci-dessus, fournit quantitativement de l'anthraquinone.

Dans un ballon de 500 centimètres cubes, surmonté d'un tube de réfrigération, on introduit 0 gr. 5 environ de substance et 25 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable. On chauffe à l'ébullition et on laisse tomber, par la partie supérieure de la tige, goutte par goutte et pendant un intervalle de deux heures, une solution contenant 15 grammes d'acide chromique, 15 centimètres cubes d'eau et 15 centimètres cubes d'acide acétique. On chauffe ensuite encore deux heures, on laisse reposer pendant la nuit, on dilue avec 300 centimètres cubes d'eau et on filtre après quelques heures sur un verre fritté pesé. On lave à l'eau froide, à une solution diluée (1 p. 100) de potasse à l'ébullition et puis à l'eau chaude. On sèche dans une étuve à 120° et on pèse.

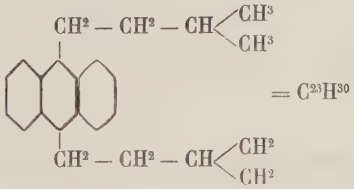
Le point de fusion de l'anthraquinone obtenu ainsi était de 277° et n'accusait aucune dépression si on faisait un mélange avec de l'anthraquinone pur.

Courbe de viscosité (voir fig. 2) :

Température.....	20°	34°5	56°5	76°
Viscosité absolue en poises..	50,86	7,90	1,08	0,30

La viscosité qui est très grande à 20° diminue rapidement avec l'augmentation de la température.

Diisoamylanthracène.



Les dernières fractions de la première distillation du dihydrodiisoamylanthracène cristallisent et déposent du diisoamylanthracène. On le sépare en diluant avec très peu d'éther de pétrole. Le dérivé dihydro est en effet miscible en toute proportion avec

l'éther de pétrole tandis que le composé anthracénique vrai y est peu soluble.

Par cristallisation dans l'alcool absolu on l'obtient pur. Cristaux jaunes verdâtres.

P. F. — 134°.
P. M. — Calculé : 318; trouvé : 300.

Ce produit est identique avec le diisoamylanthracène de Jungermann (B. 38, p. 2871) dont le point de fusion est de 132 à 137°.

2° Mode opératoire en milieu de toluène.

L'opération a été faite dans l'appareil, figure 3, à l'abri de l'air.

Dans le ballon A on introduit 600 centimètres cubes de toluène, 20 grammes de sodium en poudre et 30 grammes d'anthracène. La coloration due au dérivé sodé n'apparaît qu'après six à vingt-quatre heures d'ébullition. On peut toutefois amorcer la réaction en quelques minutes si on écrase le sodium (en présence de l'anthracène et du toluène à chaud) à l'aide d'une baguette ou d'une spatule. Le retard de la réaction est dû au film très mince, probablement de NaOH qui entoure les granules de sodium.

La réaction amorcée, on adapte le ballon A au bouchon *b*. Par *a* on introduit un courant d'azote purifié qui passe par le robinet *d* et entre dans le ballon pour chasser l'air. On ferme ensuite le robinet *d* et on ouvre le robinet *c*. On laisse passer pendant toute l'opération un courant lent d'azote qui sort par le barboteur *e* contenant de l'acide sulfurique. Ayant dans l'appareil une légère pression d'azote, l'air ne peut pas y entrer. On enlève ensuite la flamme et on introduit le chlorure d'isoamyle en quantité théorique. Il faut commencer la réaction à chaud, autrement elle s'amorce difficilement. La fin de la réaction ne se traduit plus par une décoloration comme dans le cas précédent en milieu d'éther.

Le liquide brunâtre est ensuite décanté du chlorure de sodium et du sodium en excès. On épuise le résidu solide avec du toluène à l'ébullition et réunit les fractions liquides.

On distille complètement le toluène, on dilue avec de l'éther de pétrole et on filtre après repos d'un ou deux jours pour séparer l'anthracène précipité.

On chasse ensuite l'éther de pétrole et on continue la séparation du dihydrodiisoamylanthracène et du diisoamylanthracène comme dans le mode opératoire n° 1.

En opérant à la température d'ébullition du toluène on arrive à augmenter le rendement en diisoamylanthracène.

En milieu éthéré le rendement en ce dernier est inférieur à 0,5 p. 100 tandis qu'en milieu de toluène à l'ébullition on obtient un peu plus de 2 p. 100 de diisoamylanthracène.

3° Mode opératoire en milieu de xylène.

L'appareillage et le mode opératoire ont été les mêmes que dans le cas précédent avec le toluène.

Malgré que la température à laquelle nous avons opéré était de 30 degrés supérieure à celle qu'on obtient dans le mode opératoire n° 2, les résultats étaient sensiblement les mêmes. On obtient comme produit principal le dihydrodiisoamylanthracène. A côté, il se forme un peu plus de 2 p. 100 de diisoamylanthracène.

4° Mode opératoire en milieu d'ammoniac liquide.

Cette expérience a été surtout exécutée pour voir s'il n'était pas possible d'augmenter le nombre d'atomes de sodium fixé à

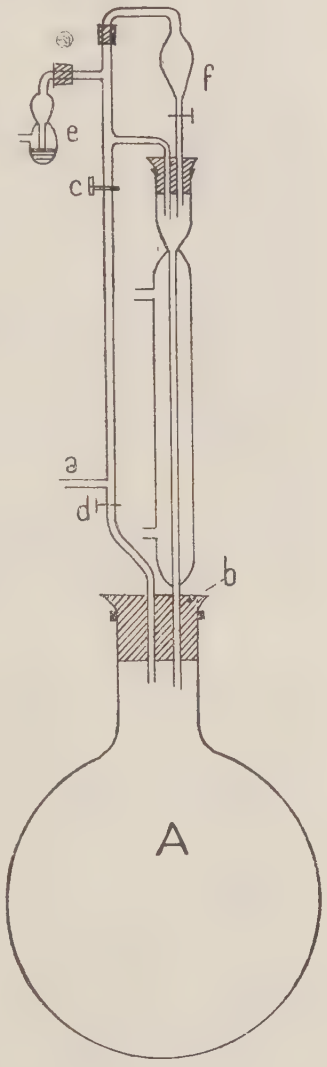


Fig. 3.

l'anthracène. On aurait pu alors, peut-être, introduire plus de deux radicaux alcoyles.

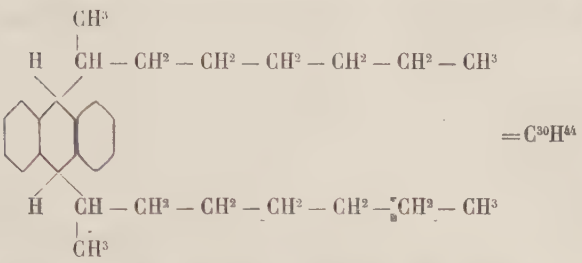
L'expérience nous a montré qu'on n'obtient que les dérivés disubstitués : le dihydrodiisoamylanthracène et le diisoamylanthracène identiques à ceux obtenus dans les autres modes opératoires.

Dans un vase Dewar de 750 centimètres cubes on introduit 400 centimètres cubes d'ammoniac liquide qu'on remue à l'aide d'un agitateur mécanique. On ajoute peu à peu 40 grammes de sodium en grains et ensuite 10 grammes d'anthracène. Il se forme un précipité rouge vif. Après une demi-heure d'agitation, on introduit prudemment, goutte par goutte, 50 grammes de chlorure d'isoamyle. On arrête l'agitation et on abandonne le tout pendant la nuit. La majeure partie d'ammoniac s'évapore alors. On épuise ensuite le produit de réaction avec du benzène à l'ébullition qu'on distille après. On continue la séparation comme dans les cas précédents.

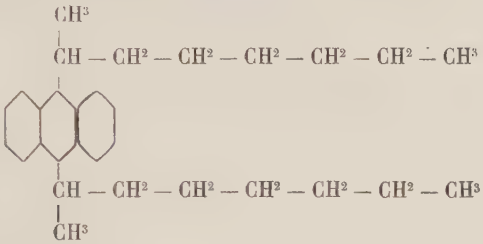
On obtient comme produit principal le 9.10.dihydro 9.10. diisoamylanthracène et très peu de produit déshydrogéné à côté.

Les liquides obtenus dans ces quatre modes opératoires différents sont identiques. Leur oxydation mène toujours avec des rendements quantitatifs à l'anthraquinone.

SYNTHÈSE DU DIHYDRODIβOCTYLANTHRACÈNE (1).



En faisant agir le chlorure de βoctyle sur l'anthracène disodé nous avons obtenu également une faible quantité de dérivé déshydrogéné; le diβoctylanthracène,



à côté du dihydrodiβoctylanthracène.

Nous avons opéré en milieu d'éther anhydre et dans les mêmes conditions que pour la préparation du dihydrodiisoamylanthracène.

Quantités mises en œuvre : 160 grammes d'anthracène, 55 grammes de sodium, 1.200 centimètres cubes d'éther anhydre et 260 grammes de chlorure de βoctyle.

A la distillation on constate qu'un solide se dépose dans la fraction principale qui passe entre 180° et 190° sous 0 millim. 05. On a dilué alors encore une fois avec un peu d'éther de pétrole et filtré.

Le filtrat a été redistillé. L'opération de dilution, filtration et redistillation a été répétée une deuxième fois pour obtenir finale-

(1) Nous remercions M. Leininger pour l'aide qu'il nous a prêtée à la préparation de ce produit.

ment le dihydrodiβoctylanthracène exempt de diβoctylanthracène.

Caractères :

Liquides miscibles au benzène, éther, éther de pétrole.

P. E. — 180-190 dans le vide cathodique.

$d_4^{21.5} = 0{,}9917$.

P. M. — Calculé : 404 ; trouvé : 386.

Par oxydation avec un mélange acéto-chromique on obtient de l'anthraquinone.

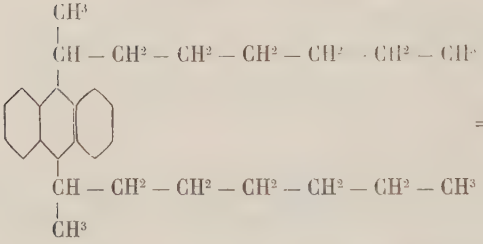
Analyse :

Substance = $0^{gr}1312$		$CO^2 = 0^{gr}4281$		$H^2O = 0^{gr}1253$
P. 100	Trouvé . . .	C = 89,00		H = 10,71
	Calculé . . .	C = 89,11		H = 10,89

Courbe de viscosité (voir fig. 2) :

Température.	20°	30°	40°	50°
Viscosité	4,75	1,93	0,91	0,46

Diβoctylanthracène.



$= C^{30}H^{62}$

Ce produit a été séparé du dihydrodiβoctylanthracène liquide par dilution avec un peu d'éther de pétrole. On filtre et on le cristallise dans l'alcool.

Caractères :

Solide blanc, soluble dans benzène et éther.

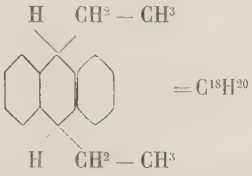
P. F. — 65°

P. M. — Calculé : 402 ; trouvé : 390

Analyse :

Substance = $0^{gr}1360$		$CO^2 = 0^{gr}1290$		$H^2O = 0^{gr}446$
P. 100	Trouvé . . .	C = 89,44		H = 10,54
	Calculé . . .	C = 89,56		H = 10,44

SYNTHÈSE DU DIHYDRODIETHYLANTHRACÈNE



Cette synthèse a été exécutée en milieu d'éther anhydre et dans les mêmes conditions que pour la préparation du dihydrodi-βoctylanthracène et du dihydrodiisoamylanthracène.

L'halogénure employé n'était plus un chlorure comme dans les cas précédents, mais l'iodure d'éthyle.

A l'introduction de ce dernier dans la suspension éthérée de dihydroanthracène disodé nous avons remarqué une réaction plus vive que dans le cas d'un chlorure. Pour tempérer la réaction on a laissé couler l'iodure très lentement et en même temps on refroidissait par de l'eau glacée.

Après distillation on obtient un très bon rendement en dihydrodiéthylanthracène.

Caractères :

Liquide incolore miscible à l'alcool, benzène, éther, éther de pétrole.

P. M. — Calculé : 236; trouvé : 228.

Analyse :

Substance = $0^{gr}1120$	$CO^2 = 0^{gr}3749$	$H^2O = 0^{gr}0873$
P. 100 { Trouvé...	C = 91,30	H = 8,66
P. 100 { Calculé...	C = 91,53	H = 8,47

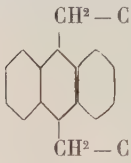
Densité : $D_4^{21} = 1,0132$.

Courbe de viscosité (voir fig. 2) :

Température....	20°	35°	49°5	70°
Viscosité absolue.	1,57	0,422	0,174	0,073

L'oxydation avec un mélange acéto-chromique mène à l'anthraquinone.

Diethylanthracène.



$= C^{18}H^{18}$

La dernière fraction de la distillation du dihydrodiéthylanthracène dépose des cristaux de diéthylanthracène.

Nous l'avons obtenu pur par cristallisation dans l'alcool absolu.

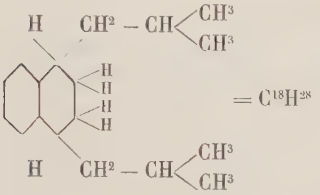
Cristaux blancs ayant un léger reflet verdâtre.

P. F. — 145°—145°5.

Analyse :

Substance = $0^{gr}1028$		$CO^2 = 0^{gr}3475$		$H^2O = 0^{gr}0718$
P. 100	Trouvé...	C	= 92,17	= 7
	Calculé...	C	= 92,35	= 7

SYNTHÈSE DU 1.2.3.4. TETRAHYDRO 2.4. DIISOBUTYLNAPHTALÈNE.



Le naphtalène ne réagit pas avec le sodium dans les solvants organiques. Il faut travailler en milieu d'ammoniac liquide. C'est de ce dernier donc que nous nous sommes servis pour la synthèse du produit ci-dessus.

Dans un vase Dewar de 1.500 centimètres cubes on introduit un litre d'ammoniac liquide et peu à peu 45 grammes de sodium en grains. On remue le tout à l'aide d'un agitateur mécanique et on introduit peu à peu 65 grammes de naphtalène en solution dans de l'éther anhydre. On ajoute ensuite encore 400 centimètres cubes d'ammoniac et après quelques minutes, prudemment, 160 grammes de chlorure d'isobutyle préalablement refroidi par un mélange de neige carbonique et acétone. L'introduction de la quantité totale de chlorure a été faite en moins de dix minutes. Dès que la coloration rouge brique (du dérivé sodé du naphtalène) a disparu on cesse l'agitation, on laisse évaporer la majeure partie d'ammoniac et épuise le produit de réaction avec du benzène à ébullition.

On distille ensuite le benzène et fractionne le résidu sous le vide de la pompe à eau.

On recueille très peu de tétraline et 10 grammes environ de naphtalène. Le carbure cherché passe entre 170-175°, sous 16 millimètres. On recueille également une fraction plus lourde (10 gr. seulement) qui passe entre 245 et 250°. C'est le diisobutyldinaphtyle.

Caractères du 1.2.3.4.tétrahydro 1.4.diisobutylnaphtalène :

Liquide incolore
$d_4^{19} = 0,9137$
$\eta_D^{18} = 1,5184$

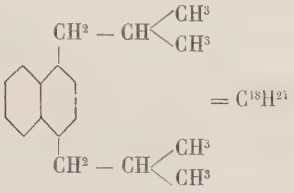
Analyse :

Substance = $0^{gr}1600$		$CO^2 = 0^{gr}5200$	$H^2O = 0^{gr}1647$
P. 100	Trouvé...	C = 88,58	H = 11,43
	Calculé...	C = 88,53	H = 11,47

Courbe de viscosité :

Température.....	20°	34°5	55°	71°
Viscosité absolue en poises.	0,403	0,171	0,072	0,043

SYNTHÈSE DU DIISOBUTYLNAPHTALÈNE.



Le diisobutyltétrahydronaphtalène a été déshydrogéné sur du platine actif à 275°. La déshydrogénation a été poussée par recyclage jusqu'à ce que l'indice de réfraction ne varie plus.

Nous avons fractionné ensuite le produit sous pression de 11 millimètres et séparé la fraction principale passant entre 180° et 185° (principalement vers 185°). C'est le produit cherché.

Caractères :

Liquide incolore
$d_4^0 = 0{,}9424$
$\eta_D^{19} = 1{,}5410$

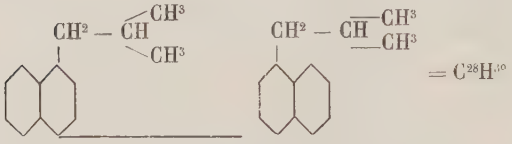
Analyse :

Substance = 0gr1025		CO^2 = 0gr3373	H^2O = 0gr0960	
P. 100	Trouvé...	C = 89,75	H = 10,47	
	Calculé...	C = 89,92	H = 10,08	

Courbe de viscosité :

Température.....	20°	34°4	54°8	70°7
Viscosité absolue en poises,	0,476	0,181	0,073	0,043

SYNTHÈSE DU DIISOBUTYLDINAPHTYLE.



Dans un grand tube à essai de 500 centimètres cubes, placé dans un vase Dewar rempli de neige carbonique, on introduit 250 centimètres cubes d'ammoniac. On remue le liquide et on ajoute peu à peu 50 grammes de sodium en grains (conservé dans de l'éther anhydre). On introduit ensuite 50 grammes de naphtalène dissous en partie dans 80 grammes d'éther anhydre. Il apparaît un solide coloré en rouge vif. L'addition de naphtalène est faite pendant un intervalle de deux heures sans interrompre l'agitation. Vers la fin de cette opération le contenu du tube devient très épais et l'agitation mécanique ne peut plus se faire. On ajoute alors, en agitant de temps en temps à la main, le chlorure d'isobutyle en quantité calculée par rapport au sodium (200 gr.). Cette addition est très lente, goutte par goutte. La masse devient plus fluide. On recommence ensuite l'agitation et on la continue pendant trois heures. Si la coloration rouge persiste on abandonne le tout pendant la nuit pour que la réaction s'achève.

Après évaporation de l'ammoniac, on épuise au benzène, on distille le solvant et on soumet le résidu à un fractionnement dans une bonne colonne.

Sous 16 millimètres nous avons obtenu :

Un peu de tétraline passant vers 90°;
Du 1.2.3.4.tétrahydro 1.4.diisobutylnaphtalène à 170-175°.

La majeure partie passe entre 245-250°. C'est le diisobutyledinaphtyle. Il se présente sous forme d'un liquide très visqueux se solidifiant après un certain temps.

On l'obtient pur par cristallisation de l'éther sulfurique.

Caractères .

Solide blanc très soluble dans le benzène et l'éther.

P. F. — 80-81°
P. M. — Calculé = 366 ; trouvé = 349

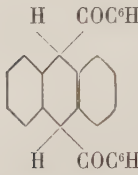
Analyse :

Substance = $0^{gr}1157$ $CO^2 = 0^{gr}3878$ $H^2O = 0^{gr}0888$

P. 100 { Trouvé... C = 91,41 H = 8,52
Calculé... C = 91,80 H = 8,20

L'oxydation du 1.2.3.4.tétrahydro 1.4.diisobutylnaphtalène, du 1.4.diisobutylnaphtalène et du diisobutyldinaphtyle ne permet pas d'isoler des produits bien définis.

SYNTHÈSE DU 9.10. DIHYDRO 9.10. DIBENZOYLANTHRACÈNE.



$= C^{28}H^{20}O^2$

Le dérivé disodé de l'anthracène en solution d'éther anhydre est traité avec du benzoate d'éthyle en quantité théorique. La coloration violette disparaît après avoir introduit la moitié environ de la quantité de benzoate d'éthyle. Vers la fin de l'addition de ce dernier la solution éthérée est jaune-orange.

On décompose ensuite à l'alcool l'excès de sodium, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique dilué, on filtre et continue la séparation comme pour la synthèse des dérivés dihydrodialcoylés de l'anthracène.

A la distillation sous pression réduite (0 millim. 06) il passe d'abord de l'anthracène vers 110°. Le produit cherché passe entre 190-200°.

Cette fraction dissoute dans l'alcool à chaud laisse déposer à froid une faible quantité de cristaux qui constituent, comme nous le verrons plus loin, le produit monobenzoylé.

On filtre la solution alcoolique, on chasse l'alcool et on redistille dans le vide poussé.

Entre 195-200° passe le 9.10.dihydro 9.10.dibenzoylanthracène.

Caractères :

Solide d'aspect résineux, résistant à tout essai de cristallisation.

P. M. — Calculé = 388 ; trouvé = 393

Analyse :

Substance = $0^{gr}1582$		$CO^2 = 0^{gr}5024$		$H^2O = 0^{gr}0801$	
P. 100	Trouvé...	C = 86,62		H = 5,63	
	Calculé...	C = 86,59		H = 5,15	

Par oxydation on obtient de l'anthraquinone et de l'acide benzoïque.

Le dihydrodibenzoylanthracène faiblement coloré en jaune devient orangé en présence d'alcoolate de sodium en solution alcoolique.

9.Benzoyl 9.10.Dihydroanthracène.

$= C^{21}H^{16}O$

Ce produit a été obtenu par cristallisation dans l'alcool absolu du solide qu'on a séparé de la fraction 190-200°.

Caractères :

Cristaux blancs.
P. F. — 97,5–98,5.
P. M. — Calculé = 284; trouvé (dans le benzène) = 265.

Analyse :

Substance = $0^{gr}1602$ $CO^2 = 0^{gr}5187$ $H^2O = 0^{gr}0859$

P. 100 { Trouvé... C = 88,32 H = 5,97
Calculé... C = 88,74 H = 5.63

DEUXIÈME PARTIE

SYNTHÈSE DE CARBURES ALIPHATIQUES
À CHAINES RAMIFIÉES
ET À POIDS MOLÉCULAIRES ÉLEVÉS

INTRODUCTION THÉORIQUE.

Le présent travail sur la synthèse des hydrocarbures aliphatiques à poids moléculaire élevé fait partie de l'ensemble des travaux entrepris par M. Hugel et ses collaborateurs (compte rendu du congrès du graissage, Strasbourg 1931).

Le but de ces travaux est la recherche des relations entre la structure et la viscosité.

Dans la littérature, on ne connaît que peu de carbures à poids moléculaires élevés et encore la plupart de ces produits étant solides sont peu aptes à servir à l'éclaircissement du problème de la viscosité.

Ce qui nous intéressait c'était d'avoir des produits liquides. Nous les avons obtenus par synthèse d'une série de carbures acycliques à chaînes ramifiées.

Au cours de ce travail nous avons rencontré quelques difficultés. Tant qu'on s'adresse à des substances à faibles poids moléculaires, la synthèse de la plupart des hydrocarbures se fait généralement avec de bons rendements; mais au fur et à mesure qu'on s'élève dans la série, des réactions secondaires deviennent de plus en plus prononcées et finissent par devenir les réactions principales.

C'est aussi le cas dans la réaction de Würtz qui permet de doubler la longueur de la chaîne par action du sodium sur les halogénures d'alcoyles.

Il y a dans cette synthèse à côté de la réaction normale

$$2C_nH_{2n+1}\mathfrak{X} + 2Na = C_nH_{2n+1}\text{-}C_nH_{2n+1} + 2\,\mathfrak{X}\,Na \quad (\mathfrak{X} = \text{halogène})$$

des réactions secondaires qui mènent à des carbures C_nH_{2n+2} et C_nH_{2n} qui renferment le même nombre d'atomes de carbone que le radical dont on est parti.

Le rendement en ces deux derniers augmente si l'on passe des halogénures d'alcoyles primaires aux dérivés secondaires et tertiaires. La réaction de Würtz devient une réaction accessoire surtout pour des radicaux alcoyles quelque peu volumineux.

Malgré ces inconvénients, nous avons pensé que c'est encore la réaction de Würtz qui nous mènerait le plus vite au résultat et c'est d'elle que nous nous sommes souvent servi.

Il s'agissait alors de choisir une matière première facilement accessible par des méthodes de préparation simples, donnant de bons rendements et utilisant si possible des produits peu coûteux.

Nous nous sommes adressés en premier lieu aux produits que l'on obtient par condensation de l'alcool octylique avec de la soude caustique solide. D'après Guerbet (1) deux molécules d'alcool octylique éliminent les éléments de l'eau pour donner l'alcool dicaprylique $C^{16}H^{33}OH$.

$$
\begin{array}{l}
CH^3\,(CH^2)^5\,CHOH\,CH^3 + CH^3\,(CH^2)^5\,CH\,OH\,CH^3 = \\
CH^3\,(CH^2)^5\,\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}} - CH^2\,CHOH\,(CH^2)^5 - CH^3 + H^2O
\end{array}
$$

L'alcool dicaprylique entre dans les mêmes conditions en réaction avec l'alcool octylique pour donner, suivant un schéma analogue, de l'alcool tricaprylique $C^{24}H^{49}OH$.

Des produits de condensation supérieure à C^{24} ne se forment qu'en quantités très restreintes. Toujours est-il qu'en partant d'un composé avec 8 atomes de carbone, on arrive ainsi facilement à des alcools avec 16 resp. 24 atomes de carbone.

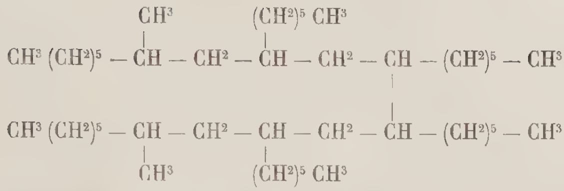
La déshydratation des alcools di- et tricaprylique nous donne les carbures non saturés correspondants à chaînes ramifiées, c'est le dicaprylène et le tricaprylène. Un fait important à signaler : par le passage de l'alcool dicaprylique sur du cuivre actif, on n'obtient pas de cétone mais un carbure. Ce dicaprylène est différent de celui qu'on obtient par déshydratation sur de l'alumine. L'alcool dicaprylique secondaire s'est comporté dans cette réaction comme s'il était tertiaire. Les alcools di- et tricapryliques ont été transformés en iodures correspondants :

D'après Würtz on double la molécule ; nous avons obtenu les carbures $C^{32}H^{66}$ respectivement $C^{48}H^{98}$ dont les formules vraisemblables sont les suivantes :

$$
\begin{array}{l}
CH^3\,(CH^2)^5 - \overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{CH}}.CH^2 - CH - (CH^2)^5 - CH^3 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\
CH^3\,(CH^2)^5 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}.CH^2 - CH - (CH^2)^5 - CH^3
\end{array}
$$

(1) Marcel Guerbet, *C. R.*, t. cxxxiii, p. 685.

et

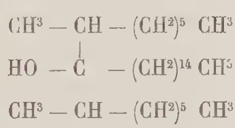


La préparation du composé de Grignard avec les halogénures renfermant des radicaux d'alcoyles à poids moléculaires élevés donne également lieu à de nombreuses réactions secondaires. Le magnésium joue un rôle sensiblement analogue au sodium dans la réaction de Würtz. Nous avons constaté la formation des mêmes produits accessoires : mélange de carbures saturés et non saturés à égal nombre d'atomes de carbone que le radical, ainsi que la présence d'un carbure à poids moléculaires doubles.

Pour cette raison il est prudent de partir de radicaux d'alcoyles peu volumineux et de choisir une réaction qui donne facilement des produits de condensation avancée.

C'est ainsi que nous avons été amenés à faire réagir le réactif de Grignard sur des éthers-sels d'acides organiques supérieurs comme par exemple l'acide palmitique. On sait que deux molécules de magnésium réagissent avec une molécule d'éther-sel pour donner un alcool tertiaire.

Par action du dérivé de Grignard avec le βbromoctane sur le palmitate de méthyle nous avons obtenu le pentadecyldiβoctylcarbinol.



Cet alcool se déshydrate déjà pendant la distillation dans le vide poussé (1/10^{e} millim.). On obtient alors principalement le carbure non saturé correspondant qui est liquide et seulement très peu d'alcool solide.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation d'alcool octylique.

Nous avons préparé l'alcool octylique d'après la méthode classique par décomposition thermique du savon ricinoléique. Les meilleures conditions ont déjà été fixées par Hugel et Szayna (*Ann. O. N. C. L.*, 1926, 1re année, p. 787). Dans la purification de l'alcool octylique nous avons cependant pu introduire des améliorations sensibles. Nos prédécesseurs distillaient cet alcool sur de la potasse caustique solide. De cette manière les impuretés sont condensées et restent comme résidu dans le ballon. L'analyse de l'alcool octylique brut nous a montré que ces impuretés sont principalement constituées par de la méthylhexylcétone. Nous avons constaté qu'elle peut être éliminée au moyen de sa combinaison bisulfitique. D'une part on obtient ainsi un alcool octylique très pur par une simple rectification et. d'autre part on peut régénérer la méthylhexylcétone qui devient un produit facilement accessible. L'alcool octylique brut renferme en effet environ 40 p. 100 de méthylhexylcétone.

Mode opératoire.

Décomposition du savon ricinoléique.

Dans une cornue en fer de 30 litres environ, on introduit 4 kilogrammes d'huile de ricin. On chauffe à 110° et on ajoute, par petites portions et en agitant énergiquement, une solution de soude caustique à 30 p. 100 dans la proportion de trois molécules NaOH par molécule d'huile de ricin. Cette opération dure une à deux heures. On obtient un savon blanc.

Tout en maintenant la température vers 110° on continue à ajouter à cette masse une lessive de soude à 30° Baumé en proportion de deux molécules NaOH par molécule d'acide ricinoléique. On ferme alors la cornue et on commence à chauffer légèrement et graduellement, autrement il y a danger que la masse mousse et déborde dans le réfrigérant.

Au commencement il n'y a que de l'eau qui distille et la température se maintient vers 100°. Ensuite la température monte et vers 140° commence à distiller ensemble avec de l'eau un liquide qui a une forte odeur d'alcool octylique. On fait alors arriver par le bas de la cornue de l'eau froide goutte à goutte.

Il faut chauffer environ cinquante heures.

La fin de l'opération est marquée par l'apparition d'une huile très colorée et de vapeurs blanches.

Le rendement en produit distillé est de 25 p. 100 environ par rapport à l'huile de ricin.

Séparation du méthyl-hexyl-carbinol et de la méthyl-hexyl-cétone.

Pour obtenir l'alcool octylique exempt de produits d'oxydation on traite le liquide de distillation avec une solution concentrée de bisulfite de sodium en proportion d'un kilogramme par kilogramme d'alcool brut. En agitant fortement le mélange, le tout se prend en masse. On abandonne le produit de la réaction pendant la nuit. On essore ensuite et on lave trois à quatre fois avec une quantité suffisante de benzène cristallisable. Pour 500 grammes d'alcool on emploie environ un litre de benzène.

L'alcool octylique passe dans le benzène. Le composé bisulfitique reste sur le filtre sous forme de petites feuillettes blanches.

On chasse le benzène; l'alcool restant est ensuite soumis à une rectification dans le vide de 13 millimètres avec une colonne Widmer. Quelques centimètres cubes seulement (environ 1 p. 100) passent entre 64-78°. Ils contiennent encore des produits carbonylés qui donnent un précipité avec SO^3HNa.

Le reste passe à 78°. C'est le méthyl-hexyl-carbinol dont le point d'ébullition est de 176°5-177° sous pression ordinaire.

Par rapport à l'alcool brut, on obtient un rendement de 55 p. 100 d'alcool pur. Le produit ainsi obtenu ne donne plus aucun précipité ni avec le bisulfite ni avec la semicarbazide.

Le produit solide restant sur le filtre, après lavage avec du benzène, représente essentiellement le dérivé bisulfitique de la méthyl-hexyl-cétone.

Ce produit, traité à chaud avec une solution diluée d'acide chlorhydrique, met en liberté un liquide qui surnage. Ce liquide est encore saturé de gaz sulfureux. Il est séparé de la solution aqueuse et séché sur du sulfate de sodium anhydre.

Par distillation sous vide de 13 millimètres le gaz sulfureux est éliminé complètement. Une faible proportion de liquide (2,5 p. 100) passe avant 64°. Presque la totalité distille entre 64 et 66°.

Sous pression ordinaire la température d'ébullition de cette dernière fraction est de 173-175°. Le point de fusion de sa semicarbazone est de 121°, ce qui est en très bonne concordance avec les chiffres trouvés dans la littérature.

P. F. de la semicarbazone..	121°
P. F.....	174-176°

C'est donc bien de la méthyl-hexyl-cétone. Nous avons obtenu ainsi 31 p. 100 de cétone par rapport à l'alcool octylique brut.

Condensation de l'alcool octylique (1).

Cette opération a été exécutée d'après la méthode de Markownikow et Zubow (*Ber. der chem. Ges.*, t. XXXIV, p. 3247) à la différence près qu'au lieu d'opérer en présence d'air, nous avons conduit l'opération dans une atmosphère d'hydrogène. On évite ainsi la formation de produits d'oxydation. Le résultat est une amélioration du rendement et une simplification dans la méthode de séparation des produits obtenus par le fait que les produits sont plus purs.

Dans cette opération de condensation, les alcools supérieurs ne sont pas les seuls produits de la réaction, comme il est décrit dans la littérature. Il se forme en même temps que les alcools dicaprylique et tricaprylique leurs dérivés de déshydratation : le dicaprylène et le tricaprylène.

Par distillation dans un simple ballon Engler, les fractions obtenues et considérées comme alcool dicaprylique et tricaprylique sont en réalité des mélanges d'alcool dicaprylique et de

(1) Nous remercions M. Mangin du travail préliminaire fait sur la condensation de l'alcool octylique.

dicaprylène d'une part et d'alcool tricaprylique et de tricaprylène d'autre part.

L'alcool dicaprylique peut être obtenu pur par distillation sous vide dans une bonne colonne Widmer. Pour l'alcool tricaprylique la distillation ne nous a pas permis d'obtenir un produit pur exempt de tricaprylène.

Le rendement de la condensation dépend de la durée et de la température.

A 190-200°, après huit heures de chauffage, le rendement est très faible. Plus de 70 p. 100 d'alcool restent inaltérés.

A 240-250°, après huit heures, la quantité d'alcool non condensé est très faible (environ 15 p. 100) mais le rendement en alcool dicaprylique est très mauvais. En séparant la fraction 140-180° sous 12 millimètres et en la redistillant dans le même vide, on constate que la majeure partie distille entre 140-155°, 28 p. 100 seulement passent entre 158-160° (température d'ébullition de l'alcool dicaprylique). La fraction 140-185° est composée essentiellement par le produit de la déshydratation de l'alcool dicaprylique. C'est le dicaprylène qu'on obtient pur par plusieurs rectifications.

En même temps qu'il y a déshydratation, la condensation va plus loin. Après distillation de l'alcool tricaprylique, il reste un résidu non négligeable semi-solide.

A 210-220° on obtient le meilleur rendement en alcool dicaprylique.

Préparation d'alcool dicaprylique pur.

La condensation de l'alcool octylique a été faite sur de la potasse caustique fraîchement fondue et finement pulvérisée en proportion de 50 grammes de KOH pour 100 grammes d'alcool.

On a opéré dans une cornue en fer d'un litre (fig. 4) munie d'un réfrigérant ascen-

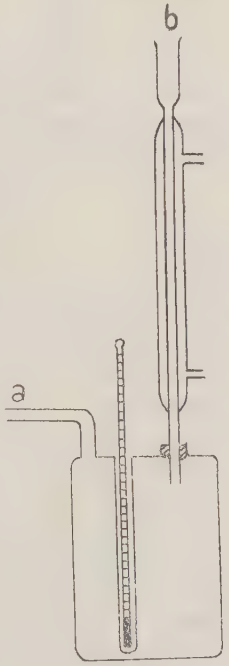


Fig. 4.

dant et dans une atmosphère d'hydrogène. Le gaz entre en *a* et sort par *b*.

On chauffe pendant huit heures entre 210-220°. On laisse refroidir dans un courant d'hydrogène, lave à l'eau, sèche au bain-marie sur du sulfate de sodium anhydre et distille sous vide dans une colonne Widmer. Pour que la distillation puisse se faire dans de bonnes conditions, il est bon d'employer le même dispositif de chauffage du ballon et de la colonne que pour la distillation des produits alcoylés de l'anthracène (voir p. 23).

L'alcool dicaprylique passe entre 158-162° sous 12 millimètres. On l'obtient pur par une redistillation. Il passe alors entre 158-160° (essentiellement à 159°).

On recueille également une fraction plus légère qui passe entre 140-158°. Celle-ci est composée surtout de dicaprylène.

Caractères de l'alcool dicaprylique :

D^{4}_{20} . . . . . = 0,8319
P. E. 12 mm. . . . . = 159
n_D^{20} . . . . . = 1,4513
R. M. — Trouvé = 77,61 ; calculé = 78,03
Viscosité absolue à 21°5 : 0,212 poise.

L'alcool dicaprylique n'a pas de point de fusion.

Par refroidissement dans un mélange de neige carbonique et acétone, il devient de plus en plus visqueux et se vitrifie complètement vers 80° sans cristalliser.

Propriétés chimiques.

L'alcool dicaprylique réagit facilement avec le sodium, le pentachlorure de phosphore, $JMgCH^3$. Il perd une molécule d'eau à 300° par passage sur de l'alumine active. La réaction de Schotten-Baumann ne donne rien : en opérant avec ou sans pyridine on n'obtient pas de benzoate de dicapryle.

Nous avons essayé de déshydrogéner l'alcool en cétone sur du cuivre catalytique. Les produits recueillis ne donnent pas de précipité avec la semicarbazide ou avec la phenylhydrazine.

L'activité de notre cuivre a été contrôlée par la suite avec de l'alcool octylique. Nous avons obtenu la méthylhexylcétone avec de très bons rendements.

Dans le cas de l'alcool dicaprylique la seule réaction qui se produise est la déshydratation. L'alcool se comporte donc comme un alcool tertiaire.

Cette observation nous a incité à vérifier si l'alcool dicaprylique est bien un alcool secondaire. Nous avons dans ce but déterminé la limite d'éthérification.

D'après Mentschutkin (1) la limite d'éthérification d'un alcool primaire est de 80 p. 100, d'un alcool secondaire de 60 p. 100 et d'un alcool tertiaire de 1 à 7 p. 100 à 155°. Elle est à peu près le double à 100° pour un alcool tertiaire.

Nous avons opéré dans les conditions indiquées par Mentschutkin à cette différence près qu'on a chauffé à 120° au lieu de 155°. L'acide acétique libre a été dosé avec une solution de KOH alcoolique 1/10e au lieu d'employer de l'eau de baryte.

Voici les résultats trouvés :

QUANTITÉ de MÉLANGE EMPLOYÉ.	FACTEUR THÉORIQUE.	FACTEUR EMPLOYÉ.	DURÉE.	P. 100 ACIDE ACÉTIQUE éthérifié.
0,7589	0,1986	0,1974	1 heure	5,4
0,5674	—	0,2017	1 heure	4,3
0,5638	—	0,2017	7 heures	17,6
0,5212	—	0,1977	42 heures	30,3
0,6374	—	0,1977	108 heures	48,4
0,6408	—	0,1977	187 heures	58,0
0,4428	—	0,1977	278 heures	60,9
0,0347	—	0,1977	614 heures	61,3

D'après la limite d'éthérification on voit nettement que l'alcool dicaprylique est bien un alcool secondaire.

L'indice d'oxhydryle déterminé en milieu d'oxyde d'amyle d'après la méthode de Zerewitinoff (2) est de 7.01 en très bon accord avec l'indice 7.01 calculé.

0 gr. 1997 d'alcool dicaprylique ont dégagé 20 centim. 75 de méthane à 24° et 752 millimètres. Le volume réduit à 0° et 760 millimètres est de 18 centim. 24.

L'indice d'oxhydryle est donc :

$$\text{P. 100 OH} = \frac{0{,}000719 \times 18{,}24 \times 17 \times 100}{16 \times 0{,}1997} = 7{,}01.$$

17 = poids de OH
16 = poids de CH^3
0,000719 = poids de 1 cm^3 CH^4
18,24 = volume de CH^4 à 0° et 760 mm.

(1) Mentschutkin, *Ann. der Chemie*, 1879, t. CXCIII p. 33, et t. CXCVII, p. 193.

(2) Zerewitinoff, *Ber. der Chem. Ges.*, 1907, t. XL, p. 2023.

Synthèse du dicaprylène.

$$a.\quad CH^3(CH^2)^5\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}H - CH = CH - (CH^2)^5 - CH^3$$

ou

$$b.\quad CH^3(CH^2)^5\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}H - CH^2 - CH = CH - (CH^2)^4\,CH^3$$

L'alcool dicaprylique

$$CH^3(CH^2)^5\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}H - CH^2 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H(CH^2)^5\,CH^3$$

peut conduire aux deux carbures *a* et *b* par élimination d'une molécule d'eau.

Le dicaprylène obtenu par déshydratation sur de l'alumine à 300° est probablement un mélange de ces deux hydrocarbures. Sous l'action de Al^2O^3, la déshydratation de l'alcool βoctylique par exemple exécutée dans les mêmes conditions, fournit un mélange de α et de βoctène.

Le dicaprylène obtenu sur du cuivre actif est différent de celui qu'on obtient par passage sur Al^2O^3.

Déshydratation avec de l'oxyde d'aluminium.

L'alumine déposée sur de l'amiante est introduite dans le tube en fer *b* (fig. 5). On place ce dernier dans le four électrique *a*. L'alcool se trouve dans le tube à brome *c*. On chauffe à 300°, on fait le vide par *e* et on règle le robinet *d* pour qu'il passe six à huit gouttes par minute.

Le produit de déshydratation se condense dans le réfrigérant *f* et est recueilli dans le récipient *g*. Nous avons opéré sous 15 millimètres de pression.

La déshydratation est presque quantitative après un seul passage. Par distillation de 70 grammes de liquide recueilli, sous pression de 12 millimètres, nous avons obtenu :

61,5 grammes distillant entre 140-150°;
5 grammes de résidu;
3,5 grammes de pertes.

A la redistillation de la fraction 140-150° nous avons obtenu 54 grammes qui distillent entre 142-146°. C'est le dicaprylène.

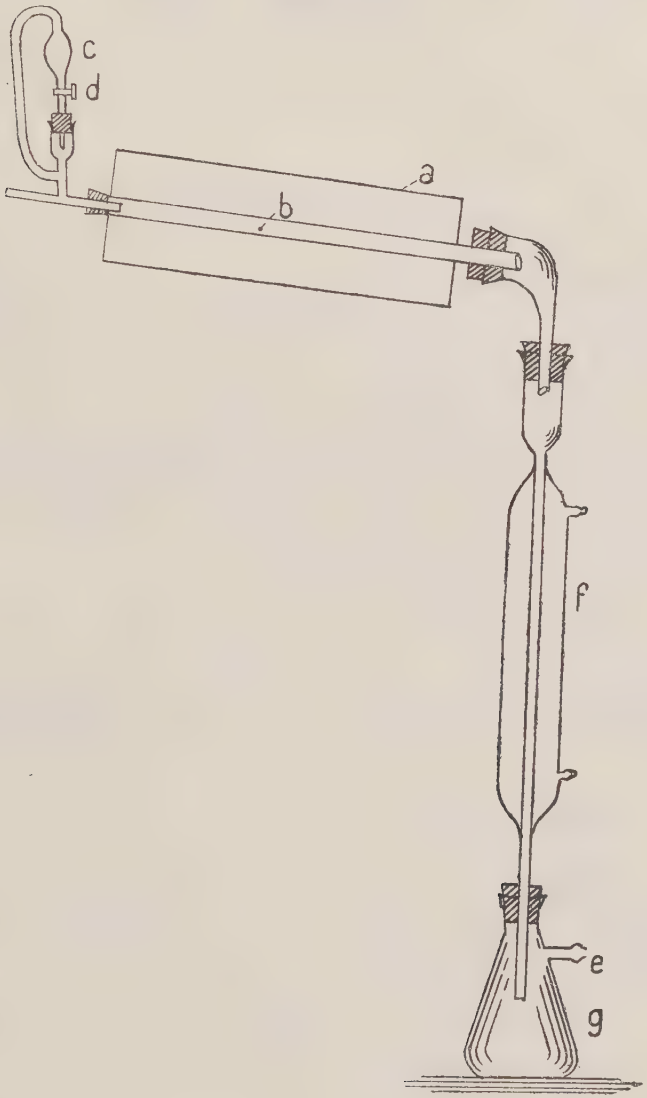


Fig. 5.

Caractères :

Liquide incolore
P. E. — 12 millimètres = 142-146°
$D^{4}_{19} = 0,7926$
$\eta^{19}_{D} = 1,4535$

R. M. — Trouvé = 76.4 ; calculé = 75,8
Indice d'iode 118 113

Déshydratation par du cuivre actif.

L'opération a été conduite dans l'appareil (fig. 5) et dans les mêmes conditions que précédemment : à 300°, sous pression réduite de 15 millimètres et à une vitesse de six à sept gouttes par minute. Le tube en fer *b* a été remplacé par un tube de cuivre.

Le catalyseur a été préparé de la manière suivante :

On dissout 150 grammes de nitrate de cuivre dans 1 lit. 5 d'eau et précipite à l'ébullition avec une solution aqueuse contenant la quantité stoechiométrique de KOH. Le précipité noir est lavé jusqu'à la disparition de la réaction alcaline, séché au bain-marie et réduit dans l'appareil même à 200°.

La déshydratation de l'alcool dicaprylique par le cuivre se fait avec des rendements moins bons qu'avec l'alumine. Par distillation dans une colonne Widmer de 70 grammes du produit de la réaction on obtient seulement 29 grammes qui passent entre 146-156° sous 12 millimètres. Le reste est de l'alcool inaltéré.

A la redistillation de la fraction 146-156° nous avons obtenu :

19 grammes passant entre 146-152° sous 12 millimètres ;
5 grammes passant entre 152-159°.

La fraction 152-159° est un mélange de dicaprylène avec très peu d'alcool.

La fraction 146-152° est constituée par du dicaprylène dont les caractères sont les suivants :

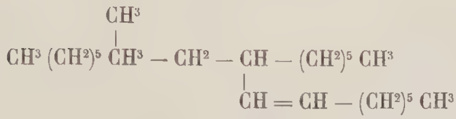
P. E. — 12 millimètres = 148°
$D^{4}_{21} = 0,7993$
$\eta^{20}_{D} = 1,4528$

R. M. — Trouvé = 75,7 ; calculé = 75,6
Indice d'iode 110 113

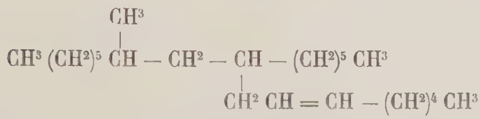
Analyse :

Substance = $0^{gr}1692$		$CO^2 = 0^{gr}5314$	$H^2O = 0^{gr}2124$
P. 100	Trouvé...	C = 85,66	H = 14,38
	Calculé...	C = 85,62	H = 14,04

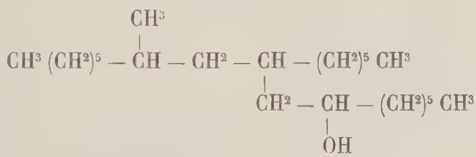
Synthèse du tricaprylène.



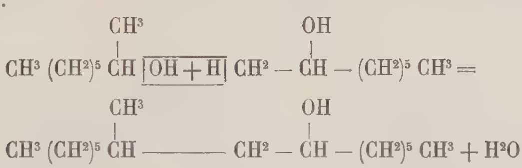
et



Dans la littérature on ne trouve pas d'indication sur la structure de l'alcool tricaprylique. Nous pensons toutefois que sa constitution est très probablement la suivante :



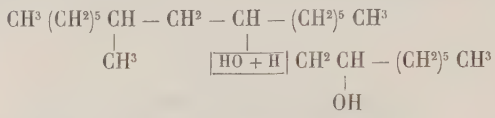
En effet la condensation de l'alcool octylique se fait d'après le schéma :



L'alcool dicaprylique se condense avec une troisième molécule d'alcool octylique. Or Guerbet a constaté (1) que l'oxhydryle éliminé dans la condensation de deux alcools différents provient de celui des alcools qui a le poids moléculaire le plus élevé.

(1) Marcel GUERBET, *C. R.*, 1910, t. CL, p. 981.

La condensation de l'alcool dicaprylique avec une molécule d'alcool octylique se fera donc très probablement suivant le schéma :



On obtient ainsi pour l'alcool tricaprylique la formule indiquée précédemment.

La déshydratation de cet alcool tricaprylique peut se faire de deux manières suivant que l'oxhydryle s'empare d'un atome d'hydrogène de l'un ou de l'autre de ses deux atomes de carbone voisins. Il en résulte les deux formules *a* et *b;* le tricaprylène est certainement un mélange de ces deux. D'ailleurs la déshydratation de l'alcool tricaprylique est si facile qu'on obtient à la distillation du résidu de l'alcool dicaprylique tout de suite un mélange d'alcool et de carbure. Ce mélange passe sous 12 millimètres à 220-230°. Il ne contient que 46 p. 100 d'alcool tricaprylique. Ceci a été déterminé avec précision par l'indice d'oxhydryle d'après Zerewitinoff. En effet cet indice n'est que de 2,21 au lieu de 4,67 comme le réclame la théorie.

Ce mélange d'alcool et de carbure peut tout de même servir comme matière première pour d'autres transformations; en particulier dans la préparation de tricaprylène pur.

MODE OPÉRATOIRE.

La déshydratation de l'alcool tricaprylique est complétée par passage sur de l'alumine active. L'opération est conduite dans le même appareil qui a déjà servi pour la déshydratation de l'alcool dicaprylique. Les conditions sont les mêmes également, c'est-à-dire 300° et 15 millimètres de pression et une vitesse de passage de six à sept gouttes par minute.

Le liquide recueilli passe essentiellement à 211-214° sous 13 millimètres. Cette fraction a été redistillée et on a recueilli de nouveau ce qui passe entre 211-214°. On a obtenu ainsi le tricaprylène pur exempt d'alcool.

Caractères :

Liquide
P. E. — 13 millimètres = 211-214°
$D^{4}_{20} = 0,8373$

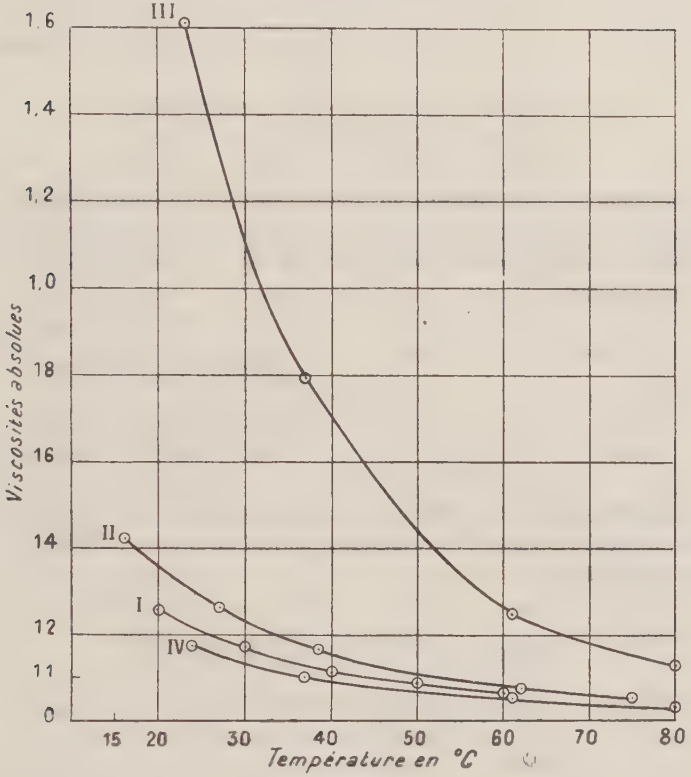


Fig. 6.

I. Courbe de viscosité du tricaprylène.
II. Courbe de viscosité du diméthyl (7.12) n dihexyl (9.10) octodécane.
III. Courbe de viscosité du diméthyl (7, 16) tétra n hexyl (9, 11, 12, 14) docosane.
IV. Courbe de viscosité du méthyl 7 βoctyl 8 tétracosylène 7-8.

Analyse :

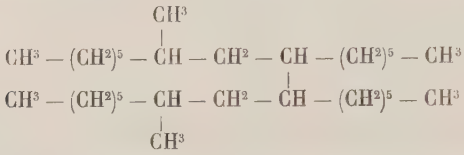
Substance = $0^{gr}1810$ $CO^2 = 0^{gr}5676$ $H^2O = 0^{gr}2314$

P. 100 { Trouvé... C = 85,53 H = 14,30
Calculé... C = 85,62 H = 14,38

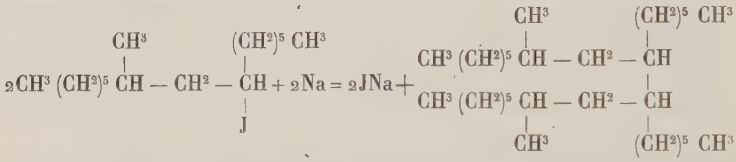
Courbe de viscosité (voir fig. 6) :

Température.....	20°	30°	40°	50°	60°
Viscosité absolue en poises.	0,259	0,174	0,115	0,090	0,064

Synthèse du diméthyl (7.12) n-dihexyl (9.10) octodécane.



Ce carbure a été obtenu par condensation de l'iodure de dicapryle avec du sodium en milieu de toluène. Le rendement en produit normal qui se forme suivant la réaction classique de Würtz est faible.



On obtient comme produit principal une fraction beaucoup plus légère composée d'un mélange équimoléculaire de dicaprylène et dicaprylane.

Préparation de l'iodure de dicapryle.

On verse 50 grammes d'alcool dicaprylique sur 5 grammes de phosphore rouge et on introduit 50 grammes d'iode finement pulvérisé. On chauffe au bain-marie pour amorcer la réaction et abandonne le tout pendant deux jours. On continue ensuite la réaction encore huit heures au bain-marie, filtre sur un gooch pour séparer le phosphore en excès, lave avec une solution diluée de bicarbonate de soude jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de CO^2 et décolore avec une solution d'hyposulfite de sodium. On filtre de nouveau, sèche sur du chlorure de calcium et distille.

L'iodure passe entre 184° et 188° sous 12 millimètres (48 gr.). L'iodure de dicapryle (fraction 184-188°) était coloré en brun à cause d'une légère décomposition au cours de la distillation.

Également dans cette réaction on recueille une fraction qui passe entre 140-150° (12 gr.). Cette dernière fraction redistillée

passe vers 142° sous 11 millimètres et a un indice d'iode de 57 (la moitié de l'indice calculé pour $C^{16}H^{32}$ est 56,5) et une densité de 0,7842 à 20°. D'après le point d'ébullition, l'indice d'iode et la densité, on voit facilement que ce produit est un mélange de dicaprylène et dicaprylane.

Condensation de l'iodure de dicapryle.

Dans un ballon de 500 centimètres cubes muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit 80 grammes de toluène, 30 grammes de sodium en fil et 48 grammes d'iodure de dicapryle.

Il ne se produit aucune réaction à froid. On chauffe alors à ébullition pendant douze heures. Un essai qualitatif pour rechercher la présence de composés organiques iodés montre que tout l'iodure est entré en réaction.

On décante maintenant le produit de la réaction et épuise le résidu par plusieurs décantations avec du toluène. On réunit les fractions de décantation et on filtre. On distille ensuite le toluène et fractionne le résidu dans une colonne Widmer de faibles dimensions.

La majeure partie passe entre 140 et 148° sous 13 millimètres. La température commence alors à monter rapidement jusqu'à 252° et s'arrête à 256°. Cette fraction constitue le diméthyl (7.12) n-dihexyl (9.10) octodécane. On a obtenu :

19 grammes	distillant entre 140–148°
1gr5	distillant entre 148–256°
5gr5	distillant à 256°

Caractères du diméthyl (7.12) n-dihexyl (9.10) octodécane

Liquide
P. E. — 13 millimètres = 256°
$D^{\Delta}_{20} = 0{,}8182$
$n_D^{20} = 1{,}4607$

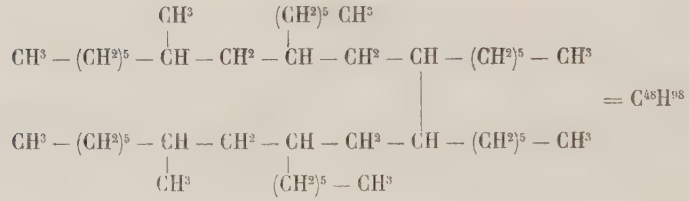
R. M. —	Trouvé = 150,8 ;	calculé =	149,98
P. M.	468		450

Le caractère de saturation est prouvé par l'indice d'iode très faible 3,4 qui est certainement dû à une substitution partielle des hydrogènes tertiaires.

Courbe de viscosité (voir fig. 6) :

Température	16°	27°	38°5	62°	71°5
Viscosité absolue.	0,426	0,267	0,169	0,079	0,055

Synthèse du diméthyl (7.16) tétra-n-hexyl (9.11.12.14) docosane.

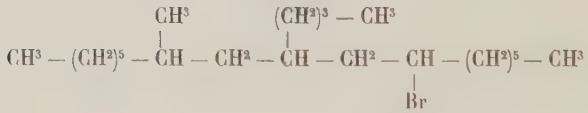


$= C^{48}H^{98}$

Ce carbure a été obtenu par condensation de bromure de tricapryle sur du sodium en milieu de toluène. On fait ici la même constatation que dans le cas de la condensation de l'iodure de dicapryle : le rendement en produit normal de la réaction de Würtz est faible. On obtient très peu de diméthyl (7.16) **tétra-n-hexyl** (9.11.12.14) docosane. Comme produit principal il se forme le mélange de tricaprylène et de tricaprylane.

MODE OPÉRATOIRE.

Préparation du bromure de tricapryle.



Dans un ballon de 750 centimètres cubes muni d'un réfrigérant ascendant on introduit 150 grammes d'alcool tricaprylique, un excès d'une solution d'acide bromhydrique fumant et on

chauffe à ébullition pendant un intervalle de cinquante heures. De temps en temps on ajoute une quantité fraîche d'acide pour remonter le titre de la solution d'acide bromhydrique.

Le produit de la réaction est lavé à l'eau pour éliminer l'acide bromhydrique et séché sur du sulfate de sodium anhydre.

La purification du bromure de tricapryle par distillation est impossible à cause de son instabilité. Nous l'avons employé directement pour la synthèse du diméthyl (7.16) tétra-n-hexyl (9.11.12.14) docosane.

Condensation du bromure de tricapryle.

Dans un ballon de 750 centimètres cubes muni d'un réfrigérant ascendant on introduit 160 grammes de toluène sec, 50 grammes de sodium en fil et 185 grammes de bromure de tricapryle. On abandonne le tout pendant la nuit et on chauffe ensuite pendant douze heures.

On décante du bromure de sodium et épuise le résidu par plusieurs lavages avec du toluène. On réunit les liquides, filtre, distille du toluène et fractionne le résidu.

La majeure partie du liquide passe entre 130-140°. Le carbure cherché distille entre 200 et 205° sous 0 millim. 003. On l'obtient pur par une nouvelle distillation. Nous n'avons obtenu que 7 grammes de ce produit.

Caractères du diméthyl (7.16) tétra-n-hexyl (9.11.12.14) docosane :

Liquide peu coloré

$D_4^{25} = 0{,}8852$

P. E. — 0 mm.003 = 200–205°

P. M. — Trouvé = 625 ; calculé = 674

Analyse :

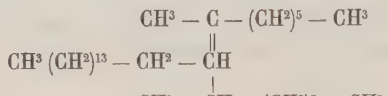
Substance = $0^{gr}1393$ $CO^2 = 0^{gr}4333$ $H^2O = 0^{gr}1788$

P. 100 { Trouvé... C = 84,83 H = 14,26
Calculé... C = 85,31 H = 14,69

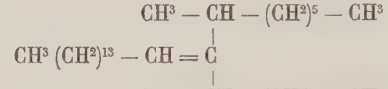
Courbe de viscosité (voir fig. 6) :

Température.....	25°	37°	61°	80°
Viscosité absolue.....	1,61	0,795	0,250	0,130

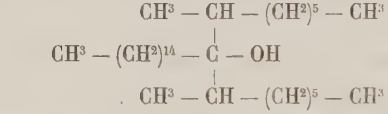
Synthèse d'un carbure $C^{32}H^{64}$ qui est un mélange de méthyl (7) βoctyl (8) tétracosylène (7.8) et de méthyl (7) βoctyl (8) tétracosylène (8.9).



et



Pour la préparation de ce produit nous nous sommes adressés à la réaction de Grignard. Par condensation du βbromoctyle avec du palmitate de méthyle, il se forme le pentadecyldiβoctylcarbinol :



Cet alcool est peu stable. Il se déshydrate partiellement à la décomposition du dérivé magnésien.

Il se déshydrate également par distillation. même si on se sert d'un vide très poussé.

Nous avons essayé de séparer l'alcool qui est solide par cristallisation, de son dérivé de déshydratation liquide, mais tous nos essais sont restés infructueux. Nous nous sommes servis alors de la distillation qui a fourni une faible quantité d'alcool et directement le carbure qui nous intéressait principalement.

Préparation de β bromoctane.

Dans un ballon de 500 centimètres cubes surmonté d'un réfrigérant ascendant on introduit 26 grammes de phosphore rouge, 200 grammes d'alcool octylique et ensuite goutte par goutte 160 grammes de brome. Pendant cette addition on refroidit le

ballon dans de l'eau froide et agite le mélange. On abandonne le tout pendant la nuit et chauffe par la suite pendant cinq heures au bain-marie. Après refroidissement on filtre sur gooch pour séparer le phosphore et lave avec une solution diluée de bicarbonate de soude. L'émulsion formée est détruite par simple filtration.

Le bromure est séché sur du chlorure de calcium et distillé sous vide dans une colonne Widmer.

Le βbromoctane passe à 64° sous 11 millimètres. On obtient un rendement de 70 p. 100 en produit pur.

Caractères du β bromoctane :

Liquide incolore
$D_4^{20} = 1{,}0898$
$\eta_D^{20} = 1{,}4510$
R. M. — Trouvé = 47,24 ; calculé = 46,91

Condensation du bromure d'octyle avec du palmitate de méthyle.

Dans un ballon d'un litre muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit 25 grammes de magnésium que l'on active avec de l'iodure de méthyle. On ajoute 100 centimètres cubes d'éther absolu et 20 grammes de bromure d'octyle. La réaction amorcée, on additionne encore 150 centimètres cubes d'éther absolu et 38 grammes de palmitate de méthyle. Le reste du bromure d'octyle (82 gr.) est introduit goutte par goutte. On abandonne le tout pendant la nuit et chauffe alors à ébullition pendant huit heures.

Le produit de la réaction est refroidi dans de la glace et décomposé avec une solution de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque. On rend ensuite acide avec une solution diluée chlorhydrique. On sépare la couche éthérée et épuise la solution aqueuse avec de l'éther. Les solutions éthérées réunies, on chasse l'éther, sèche sur SO^4Na^2 anhydre et distille dans un vide poussé.

Il nous était toutefois impossible, à cause de la tension de vapeur d'eau produite par la déshydratation partielle de l'alcool, d'abaisser la pression au-dessous de 0 millim. 1.

A froid on obtenait une pression de 0 millim. 003, mais au fur et à mesure qu'on s'approchait de la température d'ébullition, la pression montait pour rester à peu près constante à 0 millim. 1.

Le carbure passe essentiellement entre 175 et 178°. Pour

l'avoir pur on redistille cette fraction et sépare de nouveau ce qui passe entre 175 et 178° sous 0 millim. 1.

Vers 180° sous 0 millim. 1 on observe l'apparition de cristaux blancs qui se déposent dans le réfrigérant. C'est l'alcool cherché qui passe surtout vers 190°.

Caractères du méthyl (7) βoctyl (8) tétracosylène (7.8) :

Liquide incolore
$D^{23.5}_{4} = 0{,}8450$

P. E. — 0 mm. 1 = 170-175°
Indice d'iode. — Trouvé = 65 ; calculé = 57
P. M. Trouvé = 401 ; calculé = 448

Analyse :

Substance = $0^{gr}1040$		$CO^2 = 0^{gr}3325$		$H^2O = 0^{gr}1346$
P. 100	Trouvé...	C = 85,23	H =	14,38
	Calculé...	C = 85,71	H =	14,29

Courbe de viscosité (voir fig. 6) :

Température.....	24°	37°	61°	81°
Viscosité absolue.....	0,176	0,107	0,051	0,030

Essai de détermination de la constitution des dicaprylènes par oxydation permanganique.

La littérature sur l'oxydation des oléfines est très souvent contradictoire. Ceci n'a rien d'étonnant car l'oxydation de la double liaison dépend non seulement de la nature de l'oxydant et des conditions dans lesquelles on la produit, mais aussi, comme nous le verrons plus loin, de la configuration de la molécule.

En général la coupure de la molécule se fait surtout à l'endroit de la double liaison :

(1) $$R\,CH = CH\,R' \longrightarrow R\,COOH + R'COOH.$$

Mais à côté de cette réaction il y en a d'autres secondaires : les acides monobasiques s'oxydent en acides bibasiques lesquels, à l'état naissant, éliminent du CO^2 pour donner une molécule d'acide monobasique contenant un atome de C de moins. Comme cette réaction peut se répéter on obtient de cette façon toute une gamme d'acides. En même temps l'attaque peut se faire en d'autres endroits que la double liaison.

Nous avons essayé de produire l'oxydation de telle manière que les réactions secondaires deviennent négligeables pour qu'on n'obtienne pratiquement que des acides monobasiques d'après la réaction (1).

Nous avons employé à cet effet le $KMnO^4$ comme oxydant et nous avons trouvé que son emploi en solution diluée (0,2n) contenant 6 gr. 35 $KMnO^4$ et 20 grammes H^3PO^4 permet de limiter l'oxydation de la double liaison suivant la formule (1), mais seulement dans le cas des hydrocarbures à chaînes droites.

Si l'on emploie une solution plus concentrée, ou une solution de permanganate alcaline, même diluée, l'attaque n'est pas limitée à la double liaison.

Pour suivre la marche de l'oxydation nous avons employé la méthode suivante : la substance a été ajoutée à un excès de permanganate en solution et soumise à l'agitation dans un flacon bouché à l'émeri à température ambiante.

Si l'oxydation se limite seulement à l'endroit de la double liaison, en augmentant le temps d'agitation, on doit arriver à une consommation limite de permanganate. Pour une βoléfine par exemple, elle serait de quatre atomes d'oxygène suivant la réaction ci-dessous :

$$RCH = CH - CH^3 + {}_4O = R\,COOH + CH^3COOH.$$

Pour une αoléfine la consommation devrait être de quatre ou cinq atomes d'oxygène suivant que la réaction se fait d'après l'un ou l'autre des schémas indiqués ci-dessous :

$$R\,CH^2 = CH^2 + {}_5O = R\,COOH + CO^2 + H^2O,$$
$$RCH = CH^2 + {}_4O = RCOOH + HCOOH.$$

Les essais faits avec une solution 0,2 n de $KMnO^4$ contenant 20 grammes H^3PO^4 nous ont montré qu'avec cet oxydant la double liaison des oléfines à chaîne droite est presque complètement oxydée après six heures. En prolongeant l'action à douze heures il ne se produit presque plus de diminution du titre du permanganate.

Les oléfines à chaîne ramifiée se comportent différemment. Ainsi le dicaprylène absorbe après six heures d'agitation déjà presque deux fois la quantité de permanganate nécessaire pour oxyder la double liaison. Preuve que l'attaque est allée plus loin.

Et encore l'oxydation de la double liaison n'a pas été complète.

Dans les produits d'oxydation nous n'avons trouvé que 19 p. 100 d'acides libres. Le phénomène d'oxydation s'est encore compliqué par la formation d'éthers-sels (9 p. 100).

Il résulte que la ramification de la chaîne a une grande influence sur la marche de l'oxydation.

Deux essais faits avec l'acide isobutylacétique

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH - CH^2 - CH^2 - COOH$$

et l'acide isobutyrique

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH - COOH$$

confirment cette conclusion.

En effet après une agitation de douze heures avec une solution de permanganate 0,2 n, l'acide isobutylacétique a absorbé environ deux atomes d'oxygène par molécule et l'acide isobutyrique un peu plus d'un demi-atome d'oxygène.

La conclusion de nos essais sur l'oxydation est qu'une solution de 0,2 n de $KMnO^4$ (acidulée par H^3PO^4) permet de limiter l'attaque à la double liaison des oléfines à chaîne droite seulement.

MODE OPÉRATOIRE.

Dans un flacon de 500 centimètres cubes bouché à l'émeri on introduit :

a. 100 centimètres cubes de solution de permanganate 0,2 n (contenant par litre 6 gr. 35 $KMnO^4$ et 20 gr. H^3PO^4);

b. 0,05-1 gramme de substance. On soumet le mélange à l'agitation mécanique.

Pour déterminer la quantité de permanganate disparue on décolore avec un excès d'acide oxalique et titre l'excès en retour avec du permanganate. Dans ce but on ajoute 50 centimètres cubes d'acide sulfurique 1:5 et 50 centimètres cubes d'une solution d'acide oxalique 0,4 n. On chauffe au bain-marie à 70° environ et titre l'excès d'acide oxalique avec une solution de $KMnO^4$ n./10.

Le tableau suivant résume les résultats trouvés :

SUBSTANCE OXYDÉE.	QUANTITÉ de SUBSTANCE.	TEMPS D'AGITATION en heures.	OXYGÈNE ABSORBÉ (EN GRAMMES). Trouvé.	Calculé.	P. 100 D'OXYGÈNE ABS. par rapport à l'oxygène calculé.
Hexadécène	0,0774	1	0,0206	0,0276	74,5
	0,0698	1	0,0167	0,0231	72,3
	0,0654	3	0,0187	0,0234	80,1
	0,0544	13	0,0181	0,0194	93,3
	0,0601	20	0,0216	0,0214	100,9
α octène	0,0555	3	0,0374	0,0396	94,4
	0,0553	6	0,0347	0,0394	88,4
	0,0714	12	0,0512	0,0510	100,4
β octène	0,0762	3	0,0414	0,0434	95,4
	0,0504	6	0,0294	0,0288	102,0
	0,0721	12	0,0420	0,0436	96,3
	0,0708	20	0,0410	0,0405	101,4
δ duodécène	0,0849	6	0,0406	0,0404	100,6
	0,0831	12	0,0404	0,0398	101,6
Dicaprylène par Al^2O^3	0,0624	6	0,0313	0,0178	176,0
	0,0949	13	0,0546	0,0271	194,0
Dicaprylène par Cu	0,0692	12	0,0375	0,018	189,0

Le calcul en oxygène absorbé a été fait en admettant qu'une molécule d'α oléfine absorbe cinq atomes d'oxygène et une molécule d'oléfine β ou autre, quatre atomes.

La lecture du tableau précédent permet de conclure que l'oxydation des oléfines à chaîne droite se fait suivant la théorie.

Malheureusement il n'en est pas de même des oléfines à chaîne ramifiée. Il ne nous a donc pas été possible de déterminer par cette méthode l'emplacement de la double liaison dans les dicaprylènes, ce qui était en somme le but de ce travail.

Pour le dicaprylène nous avons titré les acides libres et les éthers-sels formés. Nous avons opéré de la manière suivante :

On oxyde 3 grammes de dicaprylène avec du permanganate 0,2 n, on décolore avec de l'eau oxygénée, on extrait les acides par agitation avec de l'éther, on lave la solution éthérée plusieurs fois avec quelques centimètres cubes d'eau pour éliminer l'acide phosphorique entraîné; on sèche sur SO^4Na^2 anhydre et chasse l'éther.

En titrant 0 gr. 1135 de ce produit avec une solution de KOH alcoolique 1/20e on utilise 0 gr. 0082 KOH.

Si l'oxydation avait été complète on aurait titré deux molécules d'acides; la consommation en KOH aurait dû être de 0 gr. 0441 KOH.

Il résulte que 19 p. 100 seulement se trouvaient à l'état d'acide libre.

0 gr. 1035 du même produit ont été saponifiés avec 10 centimètres cubes de KOH alcoolique 0,5 n. En retitrant l'excès de KOH avec une solution d'acide sulfurique on trouve une consommation de 0,0116 KOH.

Il résulte qu'il y a 28 p. 100 d'acides sous forme d'acides libres et d'éthers-sels.

Le produit d'oxydation contient donc 19 p. 100 d'acide libre et 9 p. 100 d'acides sous forme d'éthers-sels.

Un essai fait avec le β octène montre que dans ce cas il n'y a pas formation d'éthers-sels.

RÉSUMÉ.

Première partie.

L'action des halogénures d'alcoyles sur le composé sodé d'addition de l'anthracène conduit, avec de très bons rendements, aux carbures 9.10.dihydro 9.10.dialcoylanthracène. A côté il se forme toujours, en faible quantité, le dérivé anthracénique vrai : le dialcoylanthracène.

La réaction est indépendante de l'halogène; on peut employer avec le même succès les chlorures, les bromures et les iodures. Elle paraît également indépendante de la longueur de la chaîne du dérivé halogéné.

Le solvant qui sert de milieu n'a pas d'autre influence que sur la vitesse de formation du composé sodé de l'anthracène. Cette formation est très facile dans l'éther et l'ammoniac liquide tandis qu'elle est très lente dans le toluène et le xylène.

La réaction d'alcoylation des carbures aromatiques par l'intermédiaire de leurs composés sodés n'est pas limitée au seul exemple de l'anthracène.

Le dérivé sodé du naphtalène préparé dans l'ammoniac liquide, traité avec un halogénure, conduit aux produits 1.2.3.4. tétrahydro 1.4.dialcoylnaphtalène à côté d'un produit plus condensé (dérivé de dinaphtyle).

Les composés d'addition de sodium aux carbures aromatiques polycycliques peuvent servir également à d'autres synthèses que l'alcoylation.

Sous l'action du benzoate d'éthyle, par exemple, sur le dérivé sodé 9.10.dihydroanthracène, on obtient le mono- et dibenzoyldihydroanthracène.

Deuxième partie.

A partir des produits de condensation de l'alcool octylique nous avons obtenu une série de carbures liquides à chaînes ramifiées et à poids moléculaires élevés.

Par déshydratation des alcools dicaprylique et tricaprylique on obtient les hydrocarbures non saturés correspondants : le dicaprylène $C^{16}H^{32}$ et le tricaprylène $C^{24}H^{48}$.

L'iodure de dicapryle et le bromure de tricapryle, traités avec du sodium en milieu de toluène, fournissent les carbures saturés $C^{32}H^{66}$ et $C^{48}H^{98}$.

Par action du dérivé de Grignard préparé avec le bromoctane sur le palmitate de méthyle, nous avons obtenu par l'intermédiaire du pentadecyldioctylcarbinol le carbure non saturé correspondant $C^{32}H^{64}$.

Pour déterminer la constitution des hydrocarbures non saturés nous avons fait une série d'essais sur l'oxydation.

Nous avons trouvé que l'emploi d'une solution de permanganate 0,2 n en présence d'acide phosphorique permet de limiter l'oxydation à la double liaison, dans le cas des oléfines à chaînes droites seulement.

Pour les carbures à chaînes ramifiées la réaction se complique. Les carbones tertiaires sont attaqués en même temps que la double liaison.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE DES CARBURES LOURDS.

Vu et approuvé :

Strasbourg, le 20 janvier 1933.

Le Doyen de la Faculté des sciences,

E. ROTHÉ.

Vu et permis d'imprimer :

Strasbourg, le 21 janvier 1933.

Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,

J. DRESCH.

Imprimerie Nationale. — J. 6-1933.